



# Polymères sous rayonnements ionisants : étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation

Aude Ventura

## ► To cite this version:

Aude Ventura. Polymères sous rayonnements ionisants : étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université de Caen, 2013. Français. NNT: . tel-00950232

**HAL Id: tel-00950232**

**<https://theses.hal.science/tel-00950232>**

Submitted on 24 Feb 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Université de Caen Basse-Normandie**

Structures, Information, Matière et Matériaux (SIMEM)

**Thèse de doctorat**

présentée et soutenue le : 13/12/2013

par

***Aude Ventura***

pour obtenir le

**Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie**

**Spécialité : *Milieux denses, matériaux et composants***

<p><b>Polymères sous rayonnements ionisants : étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation</b></p>
---

Directeur de thèse : *Emmanuel Balanzat*

**Jury**

Caroline Aymes-Chodur, Maître de Conférences, Université Paris-Sud	(rapporteur)
Rémi Barillon, Professeur des Universités, Institut Hubert Curien, CNRS	(rapporteur)
Marc Visseaux, Professeur des Universités, Université Lille 1	
Thomas Chenal, Maître de Conférences, Université Lille 1	
Pierre-Jean Madec, Professeur des Universités, Université de Caen Basse-Normandie	
Yvette Ngono-Ravache, Ingénieur CEA, CIMAP, Caen	
Emmanuel Balanzat, Directeur de Recherche CNRS, CIMAP, Caen	(directeur de thèse)

Cette thèse, cofinancée par le CEA et la Région Basse-Normandie, a été réalisée au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP). Je tiens à remercier Serge Bouffard de m'avoir accueillie dans ce laboratoire où les conditions de travail sont adéquates pour effectuer une thèse.

Je remercie vivement Emmanuel Balanzat, directeur de la thèse, pour sa disponibilité, sa patience, sa pédagogie et sa confiance. Je le remercie de m'avoir envoyée en conférence internationale et en formations, ainsi que pour sa participation active aux expériences d'irradiation. Et surtout, merci pour ses qualités humaines.

J'ai beaucoup apprécié de travailler avec Yvette Ngoni-Ravache qui a, elle aussi, encadré ma thèse au quotidien. Je la remercie sincèrement pour sa disponibilité et sa patience. J'ai été ravie de la taquiner (elle me l'a bien rendu). Je penserai toujours aux expériences d'irradiations et à leur préparation qui m'ont permis de voir qu'Yvette ne perd jamais son calme inutilement. Pour cette qualité, et d'autres, elle me semble un exemple à suivre, tant professionnel qu'humain.

Je tiens à remercier Pierre-Jean Madec d'avoir présidé le jury de soutenance. Merci à Marc Visseaux et à Thomas Chenal pour leur participation à mon jury de thèse. Je remercie vivement Caroline Aymes-Chodur et Rémi Barillon d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon mémoire.

Je remercie l'équipe technique du CIMAP pour leur aide précieuse lors des expériences d'irradiation, Jean-Marc Ramillon, Patrick Guinement, Thierry Been, Toiamou Madi, Daniel Lelièvre. Merci aux opérateurs GANIL pour la gestion des faisceaux d'ions. Je remercie en particulier Delphine Levavasseur-Marie pour sa participation active à l'optimisation de l'hydrogénation, aux expériences d'irradiations, mais aussi à leur préparation, très coûteuse en temps. Je la remercie pour sa patience infinie à manipuler les innombrables films de polymères collants et/ou électrostatiques. Je remercie également Martine Rameaux qui a pris part aux expériences d'irradiation, et avec qui les nuits de travail sont passées vite et dans la bonne humeur.

Je remercie les responsables informatiques, Francis Levesque et Frédéric Ropars, pour leur aide lors des expériences et pour leurs interventions en-dehors.

Merci à l'équipe administrative pour la gestion des commandes et des missions, Chantal Brassy, Linda de Baeremaker, Delphine Hasley, Lucie Bercker, Christiane Malot au CIMAP, Claudine Buttica à l'UCCS, Sandrine Soro à l'Ecole Doctorale.

Merci à Stéphane Esnouf (LRad, CEA Saclay) pour son importante participation aux irradiations et aux analyses associées. Je remercie Muriel Ferry, Vincent

Dauvois, Delphine Durand et Solène Legand pour les analyses des ampoules de polymères irradiés, et de m'avoir accueillie au LRMO pour me former à ces analyses.

Je remercie Bruno Boizot et Vincent Métayer pour leur chaleureux accueil au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI). Je les remercie d'avoir été si efficaces pendant ces deux semaines consacrées à nos expériences d'irradiations aux électrons.

Je remercie vivement Marc Visseaux de m'avoir accueillie dans son équipe, à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), à Lille, où j'ai séjourné plusieurs mois pour synthétiser les polymères utiles à mon étude. Je remercie Thomas Chenal pour son encadrement et sa disponibilité. Je suis ravie d'avoir partagé son enthousiasme pour ce travail de synthèse. Je les remercie pour leurs corrections et remarques lors de la correction du manuscrit de thèse. Je remercie Fanny Bonnet pour sa contribution à ma formation, pour sa disponibilité et sa patience. Je remercie Philippe Zinck pour son aide et ses conseils lors de la synthèse. Je remercie Aurélie Malfait (UMET), Marc Bria (CCM-RMN) et Eric Buisine (ENSCL) pour la caractérisation des polymères, Laurent D'Apolito (UCCS) pour les pièces en verre et Frédéric Cazaux (UMET, ENSCL-SG) qui a mis une presse à chaud à disposition pour mettre en forme les polymères.

Je remercie sincèrement Rémi Legay (LCMT, Caen) et Baptiste Rigaud (LCS, Caen) pour les analyses RMN à haute température. Je les remercie pour le temps non négligeable consacré à ces analyses et aux discussions associées. Je remercie Jean-François Lohier (LCMT) pour les analyses IRTF en ATR, et Sylvain Gaillard (LCMT) qui m'a laissé l'accès à une boîte à gants. Je remercie Annie-Claude Gaumont, directrice du LCMT, d'avoir permis ces analyses et usages de matériels.

Merci à Benoît Gervais et à Eric Giglio pour leurs conseils et pour le temps qu'ils m'ont accordé pour discuter de l'aspect théorique de ma thèse.

Je remercie l'ensemble de mes collègues, au CIMAP et à l'UCCS, avec qui je n'ai pas travaillé mais qui contribuent à l'environnement agréable dans lequel j'ai passé ces trois années. Merci en particulier à Vivien, Philippe, Anne, Dounia, Nadjat, Hermann au CIMAP ; à Yong, Jean-Michel, Paul, Marie, Florian, Benoît, Cédric, Samir, Céline à l'UCCS.

Je remercie mes deux collègues de bureau doctorants, Pierre et Mamour, pour leur aide, et surtout pour avoir supporté le sur-chauffage du bureau en hiver.

Un grand merci à mes amis pour m'avoir incitée ou obligée à me changer les idées, ou que je retrouve pendant les vacances. J'ai passé de très beaux moments avec

eux. Merci à Elie pour sa confiance et son dynamisme, et à sa famille pour son hospitalité et sa gaité. Merci à Bastien pour sa patience. Merci à Delphine, Fanny et Romain pour leur bienveillance. Merci à Muaweah, Hala, Hossam, Alexandra et Ayayi pour leur enthousiasme et leur sérénité. Merci à Cécile et Emmanuelle pour les soirées entre filles. Merci à Carlos, Jorge, Sergio et Isabel pour les sorties à l'improviste. Merci à Hussein, Ibrahim et Benjamin qui m'ont aidée à rester zen.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents pour leur soutien dans mes études, depuis l'époque où j'apprenais à lire jusqu'à aujourd'hui. Je remercie ma grand-mère de me laisser la retrouver dans son havre de paix où je vais me ressourcer chaque été. Je remercie ma sœur pour sa sincère gentillesse, sa franchise et les magnifiques fous-rires à deux. Merci d'avoir supporté une doctorante stressée pendant une année de colocation.

## Table des matières

Introduction générale .....	7
Bibliographie .....	12
I. Chapitre 1 : Synthèse bibliographique .....	13
I. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux .....	14
1. Terminologie de l'irradiation .....	14
a) Pouvoir d'arrêt .....	14
b) Parcours projeté de la particule dans la cible .....	16
c) Fluence et flux .....	17
d) Dose et débit de dose .....	17
e) Rendement radiochimique .....	17
2. Interactions photons-matière .....	18
a) L'effet photoélectrique .....	18
b) L'effet Compton .....	18
c) Création de paires électron-positon .....	18
d) Importance relative des différents processus .....	18
3. Interactions électrons-matière .....	20
a) Collisions inélastiques avec les électrons des atomes de la cible .....	20
b) Collisions nucléaires .....	22
c) Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) .....	22
d) Rayonnement Cerenkov .....	23
4. Interactions ions lourds-matière .....	23
a) Pouvoir d'arrêt et vitesse de l'ion incident .....	24
i. Domaine des hautes vitesses : $v_1 \gg Z^{1/3} \cdot v_0$ .....	24
ii. Domaine des vitesses intermédiaires : $v_1 \approx Z^{1/3} \cdot v_0$ .....	25
iii. Domaine des basses vitesses : $v_1 \ll Z^{1/3} \cdot v_0$ .....	26
b) Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie .....	26
i. Structure spatiale du dépôt d'énergie .....	26
ii. Structure temporelle du dépôt d'énergie .....	31
II. Comportement des polymères d'intérêt sous rayonnements ionisants .....	32
1. Comportement sous rayonnements ionisants du polyéthylène aux faibles doses .....	33
a) Les espèces primaires .....	33
b) Les défauts macromoléculaires .....	34
i. Scissions de chaînes et réticulations .....	34
ii. Insaturations .....	35

c) Emission moléculaire .....	37
2. Evolution de la concentration en défauts en fonction de la dose déposée.....	38
a) Les défauts macromoléculaires .....	38
b) Emission moléculaire .....	39
3. Mécanismes de transferts d'énergie dans les polymères.....	39
4. Conclusion partielle sur le comportement sous rayonnements ionisants du polyéthylène .....	41
III. Synthèse de PE contenant des C=C trans-vinylènes (PEs) .....	42
1. Quelques généralités sur les polymères et la polymérisation .....	43
a) Grandeurs caractéristiques des polymères.....	43
b) Types et mécanismes de polymérisation .....	45
c) Microstructure des polydiènes .....	47
d) Caractère vivant et contrôlé de la polymérisation en chaîne .....	49
2. Synthèse des PEs.....	50
a) Copolymérisation éthylène-butadiène .....	50
b) Polymérisation trans-stéréospécifique du butadiène suivie d'une hydrogénation partielle .....	52
i. Polymérisation de l'isoprène et du butadiène .....	52
• Polybutadiène-1,4- <i>cis</i> .....	53
• Polybutadiène-1,4- <i>trans</i> .....	54
• Polyisoprène-1,4- <i>trans</i> .....	55
ii. Hydrogénation des polydiènes .....	57
• Etude cinétique de l'hydrogénation des polydiènes .....	58
• Hydrogénation quantitative et régiosélective des polydiènes .....	61
IV. Conclusion, orientation de l'étude .....	62
Bibliographie.....	65
II. Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux d'analyse et d'irradiation .....	73
I. Techniques et dispositifs expérimentaux .....	74
1. Techniques de caractérisation des matériaux .....	74
a) La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	74
i. Principe .....	74
ii. Conditions d'acquisition des spectres.....	78
b) La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	80
i. Principe .....	80
ii. Instrumentation.....	82
iii. Conditions d'acquisition des spectres.....	84
c) La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) .....	85

d) DSC-ATG .....	87
e) La spectrométrie de masse .....	89
i. Principe de la spectrométrie de masse .....	89
ii. Analyse <i>in situ</i> .....	92
iii. Analyse <i>ex situ</i> : MAT 271 .....	92
2. Dispositifs expérimentaux d'analyse en ligne .....	93
a) CESIR .....	93
i. Dispositif expérimental .....	93
ii. Détermination des concentrations en défauts radio-induits .....	94
b) CIGALE .....	97
i. Dispositif expérimental .....	97
• La rampe de mélange : .....	99
• La cellule d'irradiation : .....	101
• La chambre d'analyse : .....	104
ii. Procédure de traitement des données .....	104
II. Mise en forme et caractérisation des échantillons .....	109
1. Mise en forme des polymères .....	109
a) Pressage à chaud .....	110
b) Spin-coating .....	111
2. Détermination de l'épaisseur des films de polymères .....	114
3. Cas des films déposés sur substrat : polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier .....	118
III. Irradiation : caractéristiques des faisceaux et conditions d'irradiation .....	124
1. Faibles TEL .....	125
a) Dosimétrie CESIR .....	125
b) Dosimétrie CIGALE .....	128
2. Irradiations aux ions .....	130
a) Ligne IRASME .....	131
b) Ligne IRABAT .....	132
3. Conditions d'irradiation .....	133
4. Calculs des rendements radiochimiques .....	134
IV. Conclusion .....	136
Bibliographie .....	137
III. Chapitre 3 : Synthèse des matériaux .....	138
I. Synthèse du polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier .....	139
1. Polymérisation de l'isoprène .....	139
2. Transposition isoprène-butadiène .....	140
3. Synthèse du polybutadiène en grande quantité .....	142



a)	Purification du butadiène .....	144
b)	Purification du système réacteur avant la polymérisation .....	145
c)	Réaction de polymérisation .....	146
II.	Hydrogénation du polybutadiène .....	149
III.	Caractérisation des polybutadiènes et des polyéthylènes .....	153
1.	Les polybutadiènes .....	154
a)	Structure et composition chimique .....	154
b)	Longueur des chaînes .....	161
c)	Caractérisation par spectroscopie IRTF .....	162
d)	Propriétés thermiques .....	164
2.	Les polyéthylènes modifiés (PEs) .....	168
a)	Caractérisation des PEs par spectroscopie IRTF .....	168
b)	Concentrations en C=C dans les PEs .....	174
c)	Taux de groupes latéraux .....	181
d)	Caractérisations thermiques .....	182
IV.	Conclusion .....	185
	Bibliographie .....	187
IV.	Chapitre 4 : Polyéthylènes sous rayonnements ionisants : résultats expérimentaux ..	189
I.	Irradiations avec des rayonnements ionisants de faibles TEL .....	190
1.	Suivi des insaturations radio-induites .....	190
a)	Les insaturations de type trans-vinylène : TV .....	191
b)	Les insaturations de type vinyle : V .....	196
2.	Emission gazeuse .....	201
a)	Rendement initial en hydrogène .....	201
b)	Evolution du rendement en hydrogène en fonction de la dose .....	202
c)	Influence des C=C de type TV sur GH2 .....	204
3.	Les réticulations .....	205
4.	Conclusion partielle sur les irradiations à faibles TEL .....	206
II.	Irradiations avec des rayonnements de forts TEL .....	206
1.	Suivi des insaturations radio-induites .....	207
a)	Les insaturations de type trans-vinylène : TV .....	208
b)	Les insaturations de type vinyle : V .....	212
2.	Emission gazeuse .....	216
a)	Rendement initial en hydrogène .....	216
b)	Evolution du rendement radiochimique d'émission d'hydrogène en fonction de la dose .....	218
c)	Influence des C=C de type TV sur GH2 .....	220

3.	Les réticulations .....	221
4.	Conclusion partielle sur les irradiations avec des ions lourds .....	222
III.	Effet de TEL .....	222
1.	Effet de TEL sur les insaturations .....	222
a)	Effet de TEL sur les insaturations trans-vinylènes.....	222
b)	Effet de TEL sur les insaturations vinyles .....	225
2.	Effet de TEL sur l'émission gazeuse.....	229
a)	Rendement radiochimique initial .....	229
b)	Evolution du rendement radiochimique d'émission de H <sub>2</sub> en fonction de la dose 231	
c)	Effet de TEL sur la radio-stabilisation par les TV .....	232
3.	Effet de TEL sur les réticulations .....	234
4.	Conclusion partielle sur l'effet de TEL .....	235
IV.	Comportement sous rayonnements ionisants du polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier .....	235
1.	Suivi des insaturations radio-induites .....	236
a)	Les insaturations de type trans-vinylène : TV .....	237
b)	Les insaturations de type vinyle : V .....	239
2.	Emission gazeuse .....	242
3.	Conclusion partielle sur l'irradiation du PB .....	243
V.	Conclusion .....	243
	Bibliographie.....	245
V.	Chapitre 5 : Discussion - modélisation .....	246
I.	Modèles phénoménologiques .....	247
1.	Création-destruction .....	247
2.	Création diminuée .....	251
3.	Création diminuée et destruction .....	254
4.	Cas du PE ATO 2,39 mol/kg .....	257
5.	Conclusion partielle.....	260
II.	Modèle cinétique.....	260
1.	Présentation du modèle cinétique .....	261
2.	Equations différentielles .....	264
a)	Etat excité .....	264
b)	Hydrogène.....	264
c)	Radical alkyle.....	265
d)	Groupement C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	266
e)	Insaturation trans-vinylène .....	267
f)	Réticulation .....	268

3. Valeurs numériques des constantes.....	268
4. Validation du modèle .....	270
III. Comparaison du modèle phénoménologique « création diminuée destruction » avec le modèle cinétique .....	277
IV. Conclusion du chapitre.....	284
Bibliographie.....	284
Conclusion générale .....	285
Bibliographie.....	293
Annexes .....	294
1. Annexe 1 : Modélisation des signaux de spectrométrie de masse CIGALE .....	294
2. Annexe 2 : Description du réacteur de polymérisation .....	299
3. Annexe 3 : Calcul de $[C=C]$ à partir du taux de $C=C$ .....	302
4. Annexe 4 : Résolution analytique de l'équation différentielle de $[TV]$ dans le cas de la création diminuée .....	303
5. Annexe 5 : Démonstration des approximations des états quasi-stationnaires pour l'espèce excitée et pour les radicaux alkyles .....	304
6. Annexe 6 : Article accepté le 15 septembre 2013, publié en décembre 2013 ....	308

## **Introduction générale**

Les polymères synthétiques ont une place importante dans la filière électronucléaire et, à ce titre, leur comportement sous rayonnements ionisants doit être étudié avec soin. Ceci concerne l'amont du cycle, la sûreté des installations tant en fonctionnement qu'en situation accidentelle (tenue des câbles et peintures par exemple), ainsi que la gestion des déchets nucléaires. Les polymères sont utilisés en amont du cycle pour la protection des personnels (boîtes à gants, écrans...) et des surfaces lors de la fabrication des combustibles ou pour la protection des pièces contaminées. Il en résulte une contamination avec des actinides. Les polymères ainsi contaminés sont dirigés vers la filière de gestion des déchets nucléaires où ils sont classés comme déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL). Parmi les polymères utilisés dans l'industrie électronucléaire se trouvent le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), les terpolymères d'éthylène, de propylène, et de diène (EPDM), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et les polycarbonates.

Les polymères sont sensibles aux rayonnements ionisants qui y induisent des excitations et des ionisations conduisant, à terme, à la formation de nouveaux groupements appelés défauts d'irradiation. Les défauts peuvent être créés dans la chaîne (défauts macromoléculaires) ou émis sous forme de gaz (émission gazeuse). Dans le cadre de la problématique liée aux déchets nucléaires, certains défauts macromoléculaires peuvent conduire à la formation de molécules potentiellement complexantes pour les radionucléides. Ceci peut favoriser la migration de ces derniers hors du colis et donc la pollution de l'environnement, en cas de défaillance de l'enveloppe. Les gaz émis sont fonction de la composition et de la structure chimique des polymères. Les plus problématiques sont le dihydrogène ( $H_2$ ), le chlorure d'hydrogène (HCl) créé dans des polymères chlorés ou le fluorure d'hydrogène (HF) issu des polymères fluorés. Le dihydrogène présente des risques d'explosion, tandis que les deux derniers présentent des risques de corrosion des enveloppes. Pour une gestion sûre des déchets nucléaires, il est donc crucial, tout au long de la vie des colis, de pouvoir prédire la quantité de défauts créés dans les matériaux les composant.

Au cours de la présente étude, nous nous sommes focalisés sur l'émission du dihydrogène, en premier lieu parce qu'il est majoritaire dans les polyoléfines simples dont l'utilisation est répandue dans l'industrie électronucléaire, et en second lieu parce qu'il est commun à tous les polymères. La prédiction de l'émission de  $H_2$  dans les colis passe par la connaissance de son

rendement radiochimique d'émission,  $G_{H_2}$ , dans un large domaine de doses. Or ce rendement diminue lorsque la dose augmente, et ceci que l'irradiation ait lieu sous oxygène ou en atmosphère inerte. Deux méthodologies ont été appliquées au cours des dix dernières années pour essayer de répondre à cette problématique. La première méthodologie a consisté à acquérir des données, nécessaires par ailleurs, sur un nombre réduit de polymères et sur un domaine de doses peu étendu. Cette méthode présente plusieurs limitations. L'une des plus importantes est que  $G_{H_2}$  et son évolution en fonction de la dose sont fonction du polymère, et pour un polymère donné, il dépend de sa formulation. La deuxième méthodologie, que nous proposons dans cette thèse, consiste à comprendre et à quantifier les phénomènes mis en jeu dans la diminution de  $G_{H_2}$  lorsque la dose augmente. Il s'agit d'une approche de recherche fondamentale concernant un contexte technologique important.

Les phénomènes impliqués dans la décroissance de  $G_{H_2}$  lorsque la dose augmente peuvent être considérés identiques à ceux intervenant, d'une part dans la diminution sous irradiation des C=C vinyliques structuraux dans les PE ramifiés, et d'autre part dans la radio-stabilisation des polymères aliphatiques par insertion, soit dans le volume du polymère soit dans son squelette, de radio-stabilisants. Il s'agit essentiellement de phénomènes de transferts d'excitations électroniques dans le polymère pendant l'irradiation. En effet, sur la base des travaux théoriques et expérimentaux sur la migration des excitations électroniques dans le polyéthylène, de R. H. Partridge [1-3] et Inokuti [4], il a été montré que la migration des excitations électroniques dans les polymères irradiés peut être modifiée par l'introduction de « polluants » dans la chaîne macromoléculaire. Ces « polluants » correspondent à des groupements différents des groupements constitutifs de la chaîne de polymère et agissent comme des pièges à énergie, limitant ainsi la dégradation du polymère. De ce point de vue, les défauts créés dans le polymère, dès les faibles doses, peuvent être considérés comme des pièges à énergie conduisant à la radio-stabilisation du matériau, tant pour la création des défauts macroscopiques que pour l'émission gazeuse. Toutefois, les transferts d'excitons ne doivent pas être considérés comme les seuls impliqués dans ces phénomènes de transfert. L'apport des charges (électrons et trous) et des espèces réactives (radicaux et ions) doit également être considéré. Pour ces raisons, dans la suite de ce manuscrit, le terme transferts d'énergie regroupera les transferts d'excitations électroniques, les transferts de charges et les transferts d'espèces réactives.

La diminution de  $G_{H_2}$  avec l'augmentation de la dose est due aux transferts d'énergie vers les défauts radio-induits agissant comme des pièges à énergie. La compréhension de ces transferts passe donc par la spécification de l'apport de chaque type de défauts, parmi les défauts majoritaires, sur l'émission de l'hydrogène. Ceci est compliqué par la variété de défauts créés dans les matériaux et la simultanéité de cette création. Pour s'en affranchir, nous avons développé une méthodologie originale consistant à introduire un unique type de défaut dans un polymère de référence et d'étudier le comportement sous rayonnements ionisants du matériau résultant.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'effet du transfert d'énergie linéique (TEL). Tout d'abord, les irradiations à « faible TEL », électrons ou rayons gamma, sont les conditions classiques d'irradiation. C'est dans ces conditions que l'écrasante majorité des données ont été obtenues. Ce sont aussi les conditions les plus simples à modéliser. Ensuite, si on analyse le contexte aval de nos recherches, on s'aperçoit que la radiolyse par les particules alpha des actinides reste un problème majeur. Ces conditions d'irradiation correspondent à une situation de « fort TEL ». Enfin, faire varier le TEL permet d'analyser la sensibilité du matériau aux hétérogénéités du dépôt d'énergie et informe donc sur les mécanismes mis en jeu.

**Le but de ce travail de thèse est d'étudier de manière très approfondie la chimie sous rayonnements du polyéthylène, en considérant de manière cohérente l'ensemble des évolutions en fonction de la dose des différents rendements radiochimiques des produits stables. Malgré de très nombreuses études menées sur ce polymère « fétiche », un tel effort n'avait pas été fait. Le fil conducteur de notre étude sera l'influence des transferts d'énergie, vers les groupements *trans*-vinylènes, sur la chimie sous rayonnements du polyéthylène. Nous sommes allés au-delà des conditions d'irradiation du polyéthylène puisque nous avons étudié des polymères avec des concentrations en *trans*-vinylènes qui ne sont jamais atteintes sous irradiation.**

Le choix du polyéthylène est dicté par la simplicité de sa composition chimique, par la multiplicité des études disponibles sur son comportement sous rayonnements ionisants et parce que l'hydrogène est un bon indicateur du vieillissement radio-induit en atmosphère inerte de ce matériau. Travailler en atmosphère inerte permet de limiter la complexité du problème en écartant les phénomènes liés à l'oxydation radio-induite.

Les défauts macromoléculaires stables majoritairement créés dans le PE irradié en milieu inerte sont les réticulations et les insaturations de type *trans*-vinylène [5, 6]. La formation de

ces deux types de défauts s'accompagne de l'émission de l'hydrogène. **L'objectif de cette thèse est de quantifier la contribution des insaturations de type *trans*-vinylène dans les transferts d'énergie, en ce qui concerne l'émission de l'hydrogène.**

Pour atteindre ces objectifs, contrairement à T. Seguchi [7] qui a travaillé directement sur les C=C *trans*-vinylènes radio-induites, nous avons décidé de simuler les différents degrés de vieillissement du polyéthylène en introduisant, par voie chimique, les C=C *trans*-vinylènes dans le squelette du PE. L'introduction spécifique d'un unique type de défaut, à une position maîtrisée (squelette), à des concentrations maîtrisées et comprises dans un large intervalle de valeurs, est inédite dans le domaine de l'étude du vieillissement sous rayonnements ionisants des polymères.

Compte tenu des spécificités demandées, les polyéthylènes modifiés ont été synthétisés au cours de cette thèse. Ce travail présente donc deux volets, d'une part la synthèse des polyéthylènes de masses moléculaires élevées contenant uniquement des insaturations *trans*-vinylènes à différentes concentrations (PEs), et d'autre part l'étude du comportement sous rayonnements ionisants des PEs. Pour ce deuxième volet, l'irradiation des PEs aux faibles doses permet de ne pas introduire de concurrence entre les défauts chimiquement introduits et les défauts radio-induits. Les PEs, de même que le polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier, représentant le PE fortement insaturé, ont été irradiés tant avec des rayonnements de faible TEL (électrons de 1 MeV,  $\gamma$ ) qu'avec des ions lourds rapides ( $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de 12,6 MeV/A et  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  de 87 MeV/A, fort TEL).

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre se divise en trois parties. La première partie est un rappel sur l'interaction rayonnement-matière. La deuxième partie présente une synthèse bibliographique brève sur le comportement du PE sous rayonnements ionisants et introduit la notion de transferts d'énergie dans les polymères. La troisième partie est un résumé des différentes méthodes permettant l'insertion de *trans*-vinylènes dans le squelette d'un polyéthylène. Les deux voies de synthèse possibles et les caractéristiques des PEs résultants y sont discutées.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation 1) des dispositifs expérimentaux et des techniques mises en œuvre, tant pour la mise en forme des polymères que pour leur caractérisation, 2) des conditions d'irradiation. Il est également divisé en trois parties. Les techniques de caractérisation des matériaux, irradiés ou non, sont regroupées dans la première

partie. Les principales techniques d'analyse utilisées sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse. Les techniques de mise en forme des échantillons dédiés aux expériences d'irradiations sont détaillées dans la deuxième partie. Les échantillons utilisés au cours de cette étude se présentent sous la forme de films fins, obtenus selon deux techniques : le pressage à chaud et le spin-coating. Le choix de la technique de mise en forme dépend de la concentration en C=C *trans*-vinylènes dans les PEs. Enfin, dans la troisième partie sont décrites les caractéristiques des faisceaux, les conditions d'irradiation, ainsi que les dispositifs expérimentaux d'analyse en ligne (*in situ*). Deux dispositifs d'analyse en ligne, CESIR et CIGALE, ont été utilisés dans le suivi de l'évolution des défauts créés dans les PEs en fonction de la dose déposée. Le dispositif CESIR permet la caractérisation par spectroscopie infrarouge des défauts macromoléculaires, tandis que CIGALE permet l'analyse des gaz émis.

Le troisième chapitre détaille le protocole utilisé pour la synthèse à façon des PEs et présente les caractéristiques physico-chimiques des polymères obtenus. Les PEs sont obtenus par hydrogénation du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier. La modulation du temps d'hydrogénation permet d'échelonner les concentrations en C=C *trans*-vinylènes résiduelles. La première partie est dédiée à l'optimisation du protocole de synthèse du polybutadiène *trans*-stéréorégulier. Le protocole d'hydrogénation est quant à lui présenté dans la deuxième partie. La présentation des caractéristiques des PEs synthétisés constitue la troisième et dernière partie de ce chapitre.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats d'irradiation des PEs. Les polymères ont été irradiés en atmosphère inerte et à température ambiante, soit avec des rayons  $\gamma$ , soit avec des faisceaux d'électrons, ou encore avec des ions lourds rapides. Les deux premiers types de faisceaux conduisent à des TEL faibles, tandis que les ions induisent des TEL plus élevés de trois ordres de grandeur. L'utilisation de ces derniers permet d'étudier l'effet de l'hétérogénéité du dépôt d'énergie sur les phénomènes de transfert d'énergie et sur les mécanismes de formation de défauts de manière plus générale. Les résultats issus des irradiations avec des faisceaux induisant de faibles TEL sont présentés dans la première partie. L'effet des ions lourds sur les PEs est présenté dans la deuxième partie. L'analyse de l'effet du TEL constitue la troisième partie de ce chapitre. La quatrième partie présente les résultats obtenus lors de l'irradiation du polybutadiène *trans*-stéréorégulier avec des électrons de 1 MeV. Dans le cadre de cette étude, deux types de défauts ont été étudiés, l'émission de H<sub>2</sub> et la création de défauts macromoléculaires. Pour ces derniers, seules les insaturations



*trans*-vinylènes et vinyles ont été analysées. Ce choix s'explique par la difficulté de quantifier les réticulations, les scissions de chaîne et les *trans-trans*-diènes par spectroscopie IRTF.

Le cinquième et dernier chapitre présente une tentative de modélisation des résultats expérimentaux obtenus, tant sur l'émission de H<sub>2</sub> que sur le comportement des *trans*-vinylènes initialement insérés dans les PEs. Deux types de modèles ont été utilisés. Les premiers modèles, présentés dans la première partie, sont des modèles phénoménologiques. Ils supposent l'existence d'une sphère de protection autour de chaque liaison C=C, dans laquelle le polymère est radio-stabilisé. Les défauts d'irradiation ne sont alors créés que dans la seule fraction de polymère présente à l'extérieur des sphères de protection. Le second type de modèle, présenté dans la deuxième partie de ce chapitre, est un modèle cinétique basé sur des mécanismes de réaction incluant des espèces réactives.

Le document sera clos par la présentation des conclusions générales de ce travail et des perspectives envisagées pour compléter les résultats expérimentaux et affiner la modélisation.

## Bibliographie

1. Partridge, R.H., *Excitation Energy Transfer in Alkanes. III. Radiation Chemistry of Alkane Polymers*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2501-2510.
2. Partridge, R.H., *Excitation Energy Transfer in Alkanes. II. Experimental Demonstration*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2491-2500.
3. Partridge, R.H., *Excitation Energy Transfer in Alkanes I. Exciton Model*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2485-2490.
4. Inokuti, M., Journal of Chemical Physics, 1963. **38**: p. 2999.
5. Balanzat, E., N. Betz, and S. Bouffard, *Swift heavy ion modification of polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1995. **105**(1-4): p. 46.
6. O'Donnell, J.H., *The effect of radiation on high-technology polymers*. American Chemical Society, 1989. **1**.
7. Seguchi, T., *Mechanisms and kinetics of hydrogen yield from polymers by irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **185**(1-4): p. 43.

## **I. Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

Un rayonnement peut être défini comme la propagation de l'énergie sous forme d'onde électromagnétique ou de particule, dans le vide ou dans un matériau. Dans ce dernier cas, le rayonnement cède de l'énergie au matériau. Il en résulte des modifications chimiques dépendant de l'énergie du rayonnement incident et de la structure du matériau.

Dans les polymères, et la matière organique en général, les rayonnements ionisants, comme ceux utilisés dans le cadre de cette thèse, induisent des ionisations et des excitations qui conduisent à la création de défauts dans les chaînes polymériques d'une part et sous forme de gaz d'autre part. Le gaz majoritairement créé dans le polyéthylène (PE) soumis à des rayonnements ionisants en atmosphère inerte est l'hydrogène moléculaire,  $H_2$ . La création de  $H_2$  résulte de la formation de réticulations et d'insaturations de type *trans*-vinylène dans les chaînes de PE.

L'émission de  $H_2$  décroît lorsque la dose d'irradiation augmente. Sur la base des travaux menés dans les années 1970 [1, 2] sur les transferts d'énergie dans les polymères, cette réduction de l'émission de  $H_2$  a été attribuée à la mise en place de transferts d'énergie vers les défauts radio-induits [3]. Des travaux intéressants mais parcellaires de T. Seguchi ont démontré l'efficacité des C=C de type *trans*-vinylène dans la réduction de  $G_{H_2}$  dans le PE irradié sous vide avec des électrons. Ce travail de thèse se situe dans la continuité des travaux de T. Seguchi. Le but poursuivi est d'effectuer une étude plus approfondie des phénomènes de transferts d'énergie dans l'émission de  $H_2$  par le polyéthylène soumis à des rayonnements ionisants.

Pour ce faire, nous avons décidé de décorréler l'action des principaux défauts d'irradiation en travaillant sur des polymères contenant un défaut spécifique : l'insaturation de type *trans*-vinylène. Les polymères étudiés correspondent à des polyéthylènes contenant des groupements C=C *trans*-vinylènes à un taux maîtrisé (PEs), obtenus par synthèse chimique. Comme indiqué dans l'introduction générale, les travaux de cette thèse se sont déroulés selon deux phases. La première phase concerne la synthèse à façon des PEs contenant des taux variables et contrôlés de C=C *trans*-vinylènes. La seconde phase est liée à l'étude du comportement sous rayonnements ionisants ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) des PEs.

Le but de ce chapitre est de présenter l'état de l'art 1) sur l'effet des rayonnements ionisants sur le polyéthylène et les transferts d'énergie qui y ont lieu, 2) sur la synthèse des matériaux d'intérêt.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons des généralités sur l'interaction entre les rayonnements utilisés et la matière. La deuxième partie sera consacrée plus particulièrement aux défauts formés dans le PE et dans le polybutadiène (PB) sous irradiation d'une part, et aux travaux sur les transferts d'énergie dans les polymères soumis aux rayonnements ionisants d'autre part. Dans la troisième partie, nous passerons en revue les méthodes de synthèse permettant d'obtenir des PEs et présenterons les raisons du choix de la méthode de synthèse utilisée dans ce travail.

## **I. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux**

L'interaction d'un rayonnement avec la matière peut se faire suivant différents processus, dépendant de la nature du rayonnement et de son énergie d'une part, et de la composante de la cible (noyaux, électrons) impliquée dans l'interaction d'autre part. Dans cette partie seront tout d'abord définies les grandeurs caractéristiques de l'interaction rayonnement-matière. Dans la suite seront détaillés les mécanismes mis en jeu au cours des interactions des photons, des électrons et des ions avec la matière.

### **1. Terminologie de l'irradiation**

#### **a) Pouvoir d'arrêt**

Lorsqu'un projectile pénètre dans un matériau, il lui cède progressivement de l'énergie. Le dépôt d'énergie dans le matériau est quantifié par le pouvoir d'arrêt  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)$  du projectile, également appelé TEL (transfert d'énergie linéique). Le pouvoir d'arrêt représente la perte d'énergie du projectile,  $\Delta E$ , sur une distance parcourue dans la cible,  $\Delta x$ . Le pouvoir d'arrêt peut être écrit sous la forme :

$$TEL = -\frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (\text{I-1})$$

L'énergie moyenne perdue par le projectile,  $\overline{\Delta E}$ , sur la distance  $\Delta x$  est définie par :

$$\overline{\Delta E} = \bar{n} * \bar{T} \quad (\text{I-2})$$

$\bar{n}$  représente le nombre moyen de collisions sur la distance  $\Delta x$  et  $\bar{T}$  correspond à l'énergie moyenne transférée à la cible lors d'une collision. Elle est définie par :

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_{tot}} * \int_0^{T_{max}} T * d\sigma_T \quad (\text{I-3})$$

$\sigma_{tot}$  est la section efficace totale de la particule incidente, soit la probabilité de réaliser une collision avec la cible ;  $d\sigma_T$  correspond à la section efficace différentielle en énergie, elle représente la probabilité qu'a la particule de transférer à un atome de la cible une énergie comprise entre  $T$  et  $T + dT$ .

Le nombre moyen de collisions,  $\bar{n}$ , est défini par la relation (I-4). Dans cette relation,  $N$  est la densité atomique de la cible, exprimée en  $\text{cm}^{-3}$ .

$$\bar{n} = N * \sigma_{tot} * \Delta x \quad (\text{I-4})$$

Le pouvoir d'arrêt peut donc être déduit des équations précédentes :

$$\frac{\Delta E}{\Delta x} = -\frac{dE}{dx} = N * \int_0^{T_{max}} T * d\sigma_T \quad (\text{I-5})$$

Dans le cas général, le projectile peut céder son énergie aux atomes de la cible par le biais de deux mécanismes d'interaction : les collisions élastiques avec leurs noyaux et les collisions inélastiques avec leurs électrons. Le pouvoir d'arrêt total est donc la somme des pouvoirs d'arrêt nucléaire ( $n$ ) et électronique ( $e$ ).

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{total} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (\text{I-6})$$

La nature du projectile et sa vitesse conditionnent la prédominance de l'un ou l'autre des deux mécanismes d'interaction (électronique ou nucléaire). Les photons et les électrons interagissent majoritairement avec les électrons des atomes de la cible. Les ions peuvent interagir par collisions nucléaires et/ou électroniques, le processus majoritaire étant fonction de l'énergie de l'ion incident. Le dépôt d'énergie par collisions nucléaires est prédominant pour les ions de basse énergie ( $10^{-5}$ - $10^{-2}$  MeV), tandis que le dépôt d'énergie par collisions électroniques devient majoritaire pour des ions d'énergie plus élevée (Figure I-3, page 24).

Le pouvoir d'arrêt est généralement exprimé en  $\text{keV.nm}^{-1}$ . Néanmoins, pour s'affranchir de la masse volumique du matériau, et ainsi pouvoir comparer aisément les effets des rayonnements ionisants sur des matériaux de densités différentes, il est d'usage d'utiliser le pouvoir d'arrêt

massique, exprimé en  $\text{MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ , obtenu en divisant le pouvoir d'arrêt linéique par la masse volumique de la cible :  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{massique}} = \frac{1}{\rho} * \left(-\frac{\Delta E}{\Delta x}\right)$ .

En première approximation, le pouvoir d'arrêt massique de l'ion incident dans un matériau polyatomique peut être écrit comme la somme, pondérée par la fraction massique, des pouvoirs d'arrêt massiques de chaque constituant monoatomique. Cette approximation, dite « approximation de Bragg », est précise à quelques pourcents.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{1}{M} * \sum_{k=1}^n N_k * A_k * \left(-\frac{dE}{dx}\right)_k \quad (\text{I-7})$$

$k$  correspond à l'indice relatif à chaque constituant de la cible polyatomique.  $N_k$  et  $A_k$  représentent respectivement la concentration et la masse molaire de chaque constituant.  $M$  est la masse molaire moyenne de la cible.

Les pouvoirs d'arrêt des ions utilisés au cours de cette thèse ont été déterminés grâce au logiciel PIM (Parcours des Ions dans la Matière), développé au CIMAP par S. Bouffard et basé sur les travaux de Ziegler *et al.* [4]. Les valeurs des pouvoirs d'arrêt retenues pour la thèse et données dans ce document sont les valeurs moyennes sur l'épaisseur de l'échantillon traversée par l'ion.

### b) Parcours projeté de la particule dans la cible

Lorsqu'une particule accélérée pénètre dans un matériau, sa trajectoire n'est pas rectiligne. Elle est déviée par une succession de chocs avec les atomes de la cible. La distance réelle,  $R_r$ , parcourue par une particule d'énergie  $E$  dans un matériau dépend du numéro atomique et de l'énergie du projectile d'une part, de la composition atomique et de la densité de la cible d'autre part. Elle peut être évaluée par la relation (I-8) :

$$R_r = \int_0^E \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} * dE = \int_0^E (-TEL)^{-1} * dE \quad (\text{I-8})$$

La trajectoire des particules est souvent non rectiligne, c'est notamment le cas pour les électrons. C'est pourquoi le paramètre le plus couramment utilisé est le parcours projeté suivant la direction du faisceau incident,  $R_p$ . Dans le régime des collisions électroniques inélastiques, la trajectoire des ions peut être considérée rectiligne. Les parcours projeté et réel sont alors confondus :  $R_r \simeq R_p$  (I-9).

Les valeurs de  $R_p$  ont été tabulées par J. F. Ziegler [4] pour une large gamme d'énergies. Elles permettent de calculer la profondeur de pénétration d'un ion d'énergie donnée dans une cible. Ces valeurs de  $R_p$  sont utilisées par le logiciel PIM pour obtenir la perte d'énergie de l'ion incident en fonction de la distance parcourue dans la cible.

### c) Fluence et flux

La fluence,  $\varphi$ , est le nombre de particules pénétrant dans la cible par unité de surface du matériau irradié. Elle s'exprime en particules.cm<sup>-2</sup>. Le flux  $\Phi$  est le nombre de particules incidentes par unité de surface et par unité de temps. Son unité est particules.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

$$\Phi = \frac{d\varphi}{dt} \quad (\text{I-10})$$

### d) Dose et débit de dose

La dose d'irradiation,  $D$ , est l'énergie déposée par unité de masse de la cible. Elle s'exprime en Gray (Gy) :  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$ . Elle est directement reliée la fluence (en cm<sup>-2</sup>) par le pouvoir d'arrêt massique de l'ion (en MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup>) selon la relation (I-11) :

$$D = 1,602.10^{-7} * TEL * \varphi \quad (\text{I-11})$$

Le débit de dose correspond à la dose déposée par unité de temps. Il s'exprime en Gy.s<sup>-1</sup> et est relié au flux (en cm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) par le pouvoir d'arrêt massique selon :

$$\frac{dD}{dt} = 1,602.10^{-7} * TEL * \Phi \quad (\text{I-12})$$

### e) Rendement radiochimique

Lorsque l'irradiation induit l'apparition d'une espèce chimique A ou la disparition d'une autre espèce chimique B, l'efficacité de formation de A ou de consommation de B est quantifiée par le rendement radiochimique,  $G_A$  et  $G_{-B}$  respectivement. Le rendement radiochimique représente le nombre de moles d'espèces créées ou consommées par unité d'énergie déposée dans la cible. Dans les équations suivantes,  $n_A$  et  $n_B$  correspondent aux nombres de moles de A ou B créées ou consommées respectivement, et  $E$  est l'énergie déposée dans le matériau.

$$G_A = \frac{dn_A}{dE} \quad G_{-B} = -\frac{dn_B}{dE} \quad (\text{I-13})$$

L'unité du rendement radiochimique utilisée dans ce travail est mol.J<sup>-1</sup>. Cependant, il est courant de rencontrer l'ancienne unité, (100 eV)<sup>-1</sup>, dans la littérature. Elle correspond au

nombre d'espèces créées ou consommées pour 100 électron-Volts déposés dans la cible. Il est possible de passer d'une unité à l'autre par le biais de l'équation (I-14) :

$$G_{(mol.J^{-1})} = \frac{G((100\text{ eV})^{-1})}{9,63 * 10^6} \quad (\text{I-14})$$

## 2. Interactions photons-matière

Les photons  $\gamma$ , qui sont à la fois des particules et des rayonnements électromagnétiques, peuvent interagir avec les atomes de la cible suivant trois processus : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires électron-positon. La prédominance de l'un ou l'autre de ces processus est fonction de l'énergie du photon incident.

### a) L'effet photoélectrique

Dans ce processus, le photon  $\gamma$  incident, ayant une énergie  $h * \nu$  suffisante, transmet toute son énergie lors d'une collision unique avec un électron situé sur une couche profonde. L'énergie transmise est utilisée pour 1) extraire l'électron d'énergie de liaison,  $E_L$ , et 2) lui transmettre une énergie cinétique,  $E_c$ , telle que  $E_c = h * \nu - E_L$ .

### b) L'effet Compton

Il s'agit d'un mécanisme de diffusion. Le photon incident, d'une énergie  $h * \nu$ , transmet une partie de son énergie à un électron libre ou peu lié à un atome de la cible. Ce dernier est éjecté avec une énergie cinétique égale à l'énergie cédée par le photon. Au cours de ce processus, le photon incident est dévié de sa trajectoire. Le photon résultant possède une énergie  $h * \nu'$  inférieure à l'énergie du photon incident.

### c) Création de paires électron-positon

La création d'une paire électron-positon, ou effet de matérialisation, n'a lieu que pour des photons possédant une énergie strictement supérieure à 1 022 keV. Cette valeur correspond à l'énergie équivalente à la masse de deux électrons au repos. Lorsqu'un photon possédant une énergie  $E > 1\,022\text{ keV}$  entre dans le champ électrique entourant un noyau, il peut se transformer en une paire électron-positon. L'annihilation rapide du positon par un électron de la cible (électron environnant) génère deux photons d'énergie 511 keV se propageant dans la même direction mais en sens opposé.

### d) Importance relative des différents processus

La quantification des processus décrits ci-dessus se fait par le biais des coefficients d'atténuation,  $\mu$ , obtenus à partir de photons monoénergétiques frappant une cible. Le

coefficient d'atténuation d'un matériau donné est lié au nombre de photons absorbés ( $dN$ ) dans l'épaisseur du matériau ( $dx$ ) et au nombre de photons incidents,  $N$ , par le biais de la relation (I-15) dont l'intégration conduit à la relation (I-16). La Figure I-1 montre les variations du coefficient massique d'atténuation pour chaque domaine d'énergie du photon incident.

$$dN = -\mu * N * dx \quad (\text{I-15})$$

$$N = N_0 * e^{-\mu.x} \quad (\text{I-16})$$

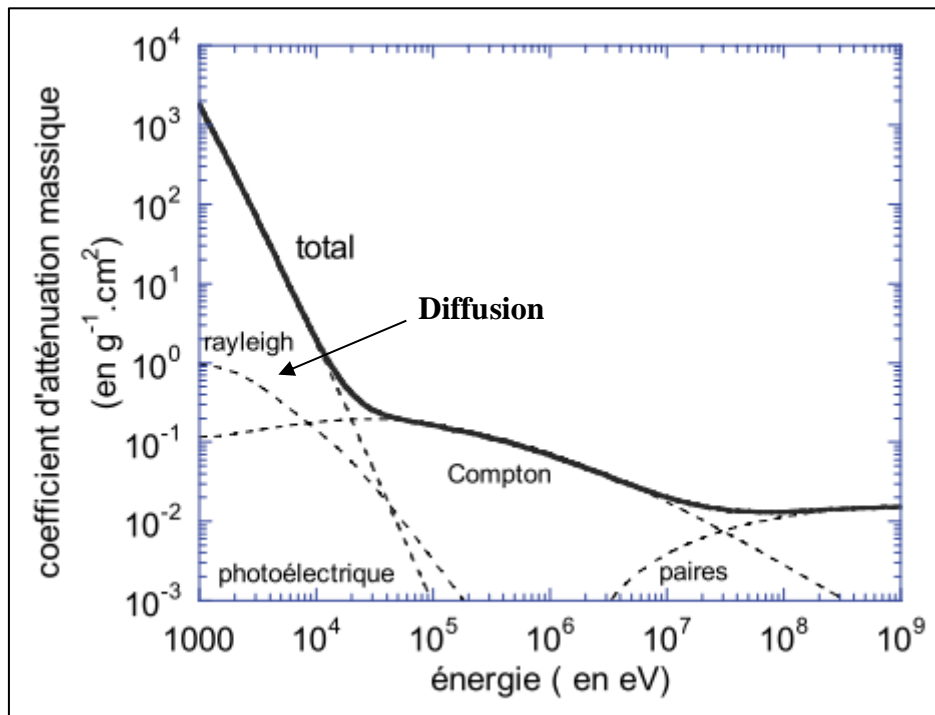


Figure I-1 : Variation du coefficient massique d'atténuation (par le matériau de densité  $\rho$ )  $\mu_1/\rho$  en fonction de l'énergie du photon. Cas du polyéthylène (simulations effectuées avec le logiciel PENELOPE) [5].

Les photons  $\gamma$  utilisés dans l'étude du comportement des polymères en présence de rayons  $\gamma$  sont issus de la désintégration radioactive des noyaux  $^{60}\text{Co}$ . Leur énergie étant de 1,2 MeV, c'est l'effet Compton qui prédomine. L'irradiation des polyoléfines avec des rayonnements  $\gamma$  peut donc être considérée comme une irradiation isotrope avec des électrons de la cible.



### **3. Interactions électrons-matière**

Lorsqu'un électron interagit avec la matière, il peut perdre de l'énergie selon différents modes d'interaction dépendant du partenaire de la collision. Il peut ainsi :

- Entrer en collision inélastique avec les électrons du nuage électronique des atomes de la cible, provoquant ainsi l'ionisation et/ou l'excitation de ces atomes ;
- Entrer en collision élastique avec les noyaux des atomes ;
- Etre ralenti par la cible et produire un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) ou générer un rayonnement dit « Cerenkov ». Ce type d'interaction n'est toutefois observé que pour des électrons incidents très énergétiques.
- 

#### **a) Collisions inélastiques avec les électrons des atomes de la cible**

Lorsque les électrons incidents ont une énergie inférieure à 2 MeV, les collisions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons des atomes de la cible sont prédominantes dans la perte d'énergie des électrons incidents le long de leur parcours. Lorsqu'un électron incident entre en collision avec un électron de la cible au cours de ce processus, l'électron incident est dévié de sa trajectoire après chaque choc. Le devenir de l'électron cible dépend de l'énergie transférée par l'électron incident. L'électron de la cible peut passer sur une orbitale de plus haute énergie : c'est une excitation. Si l'électron incident transfère suffisamment d'énergie à l'électron de la cible, ce dernier peut être éjecté de l'atome qui devient alors un cation : c'est une ionisation. L'électron éjecté est un électron secondaire qui peut à son tour induire des ionisations le long de son parcours dans le matériau.

Au fur et à mesure des différents chocs, les électrons primaires et secondaires seront ralentis jusqu'à la thermalisation. La Figure I-2 schématise la distribution des sites d'ionisations le long du parcours d'un électron incident et des électrons secondaires. Ces sites s'apparentent à des grappes d'ionisations dont la forme et les dimensions géométriques dépendent de l'énergie des électrons secondaires émis.

Lorsque l'énergie déposée est inférieure à 100 eV, le lobe ne contient que quelques sites d'ionisations. La forme de ce lobe (« spur » en anglais) reste approximativement sphérique et son rayon ne dépasse pas 2 nm.

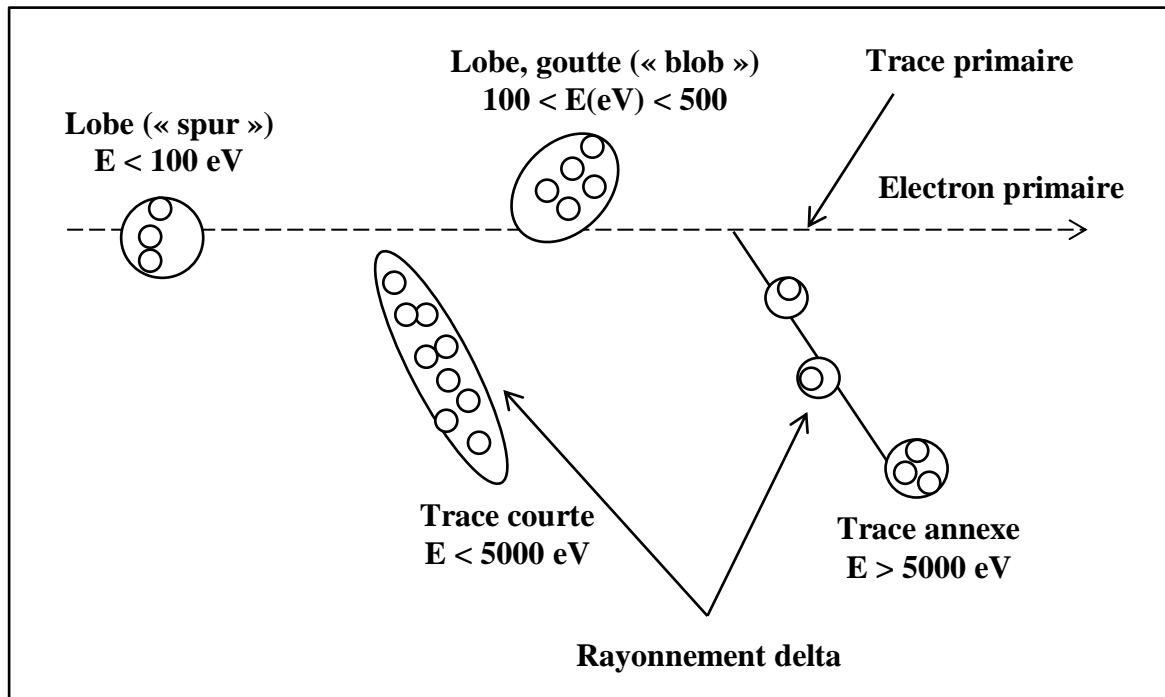


Figure I-2 : Distribution des sites d'ionisations dans la trace d'un électron selon la classification de Mozunder et Magee [6].  $E$  représente l'énergie déposée par l'électron secondaire.

Si l'énergie déposée est comprise entre 100 eV et 500 eV, les lobes prennent la forme de gouttes (« blobs » en anglais) de longueur proche de 10 nm. Ces lobes étendus sont en partie responsables de l'hétérogénéité spatiale du dépôt d'énergie car la densité d'ionisations y est alors significative.

Des traces courtes sont formées lorsque l'énergie déposée est comprise entre 500 eV et 5 000 eV. La densité d'ionisations dans ces traces courtes est encore plus élevée que celle observée dans les gouttes.

Lorsque les électrons secondaires sont encore plus rapides, ils sont appelés électrons « delta » et se comportent comme des électrons primaires. Ils génèrent à leur tour des électrons secondaires qui induisent des lobes, des gouttes ou des traces courtes selon l'énergie transmise.

Les électrons incidents d'énergie comprise entre 0,5 MeV et 2 MeV, représentatifs de la gamme d'énergie délivrée par les accélérateurs, génèrent environ 65 % de lobes contenant quelques sites d'ionisations, 25 % de traces courtes, et 10 % de gouttes. Ces proportions expliquent la répartition relativement homogène des sites d'ionisations créés par les faisceaux d'électrons issus des accélérateurs.

Les électrons d'énergie supérieure à 50 keV sont relativistes. Si les effets relativistes sont pris en compte, l'expression du pouvoir d'arrêt inélastique devient alors très complexe. Toutefois l'expression simplifiée de Bethe-Bloch [7], valable dans le cas non relativiste, fournit des valeurs de pouvoir d'arrêt qui demeurent de bonnes approximations :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{k * \rho * Z_2}{A * v_1^2} * \ln\left(\frac{2 * m_0 * v_1^2}{E_I}\right) \quad (\text{I-17})$$

Dans cette équation,  $k$  est une constante,  $\rho$  est la masse volumique du matériau,  $Z_2$  est le numéro atomique de l'atome cible,  $A$  est le nombre de masse de l'atome cible,  $v_1$  est la vitesse de l'électron incident,  $m_0$  est la masse au repos de l'électron,  $E_I$  est l'énergie d'ionisation de l'atome cible.

Si les électrons incidents ont une énergie,  $E$ , inférieure à 400 keV, le pouvoir d'arrêt varie approximativement en  $1/E$ . Il est minimal pour des électrons ayant des énergies de l'ordre de 1 MeV puis augmente lentement avec  $E$  pour des énergies supérieures. Cependant, cette évolution en fonction de  $E$  est lente à cause du terme logarithmique.

#### **b) Collisions nucléaires**

Les collisions nucléaires (électrons incidents-noyaux des atomes cibles) contribuent très peu à la perte d'énergie de l'électron incident car, la masse de l'électron étant très faible devant celle des noyaux, celui-ci cède très peu d'énergie. Cependant, les interactions coulombiennes créées par ces noyaux sont responsables d'importantes déviations de l'électron le long de sa trajectoire. Ces déviations sont d'autant plus marquées que l'électron est lent. Pour exprimer le parcours de l'électron dans le matériau jusqu'à son point d'arrêt, il est plus adéquat de considérer le parcours projeté,  $R_p$ , que le parcours réel,  $R_r$ . Tant que l'énergie de l'électron est supérieure à environ 10 keV, le parcours projeté vaut approximativement  $0,7 * R_r$  [8].

#### **c) Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung)**

Lorsqu'un électron incident est ralenti au cours d'interactions électromagnétiques avec un atome de la cible, l'énergie cinétique perdue est transformée en rayonnement électromagnétique X ou  $\gamma$ . C'est le rayonnement de freinage, « Bremsstrahlung » en allemand. La perte d'énergie de l'électron dépend du numéro atomique  $Z_2$  de l'atome de la cible et de l'énergie  $E_1$  de l'électron incident ( $K$  est une constante) :  $\Delta E = K * Z_2^2 * E_1$ .

Dans le domaine d'énergie compris entre 0 et  $E_1$ , le rayonnement émis est continu. Pour des électrons incidents d'énergie de l'ordre de 1 MeV, la contribution du rayonnement de freinage dans la perte d'énergie de l'électron est négligeable.

#### d) Rayonnement Cerenkov

Lorsqu'une particule chargée pénètre dans un matériau avec une vitesse supérieure à celle de la lumière dans ce même matériau,  $v$  ( $v = c/n$ ), il se crée une « onde de choc » électromagnétique. Cette onde de choc se traduit par l'émission d'un cône de rayonnement électromagnétique détectable : c'est le cône de Cerenkov. Dans le cas de l'irradiation des polymères, l'émission par rayonnement Cerenkov est négligeable devant tous les autres modes d'interaction des électrons incidents avec la cible car ce mécanisme conduit à un dépôt d'énergie extrêmement faible :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{Cerenkov} = 10^{-6} \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1} \quad (\text{I-18})$$

#### 4. Interactions ions lourds-matière

Les ions lourds rapides sont des particules chargées électriquement qui possèdent une énergie supérieure à 1 MeV/A (MeV par nucléon ou par unité de masse atomique).

Pour les irradiations des polymères, nous avons utilisé des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  d'énergie voisine de 10 MeV/A et des ions  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  d'énergie voisine de 90 MeV/A. La Figure I-3 montre que, dans ce domaine d'énergies, la contribution au dépôt d'énergie des collisions inélastiques avec les électrons des atomes de la cible (dépôt d'énergie électronique) est largement prédominante devant la contribution des collisions nucléaires. Par conséquent, seules les collisions inélastiques ions-électrons seront décrites plus précisément dans les lignes qui suivent.

Lorsqu'un ion de masse  $M_1$  passe au voisinage des électrons des atomes cibles, ils interagissent par le biais des collisions inélastiques. Une partie de l'énergie cinétique,  $E$ , de l'ion incident est transférée aux électrons et l'énergie cinétique résultante de l'ion cible est  $E_{cf} = E - T - Q$ , où  $T$  est l'énergie transmise à la cible et  $Q$  est l'énergie perdue par d'autres processus (transfert de charge...).

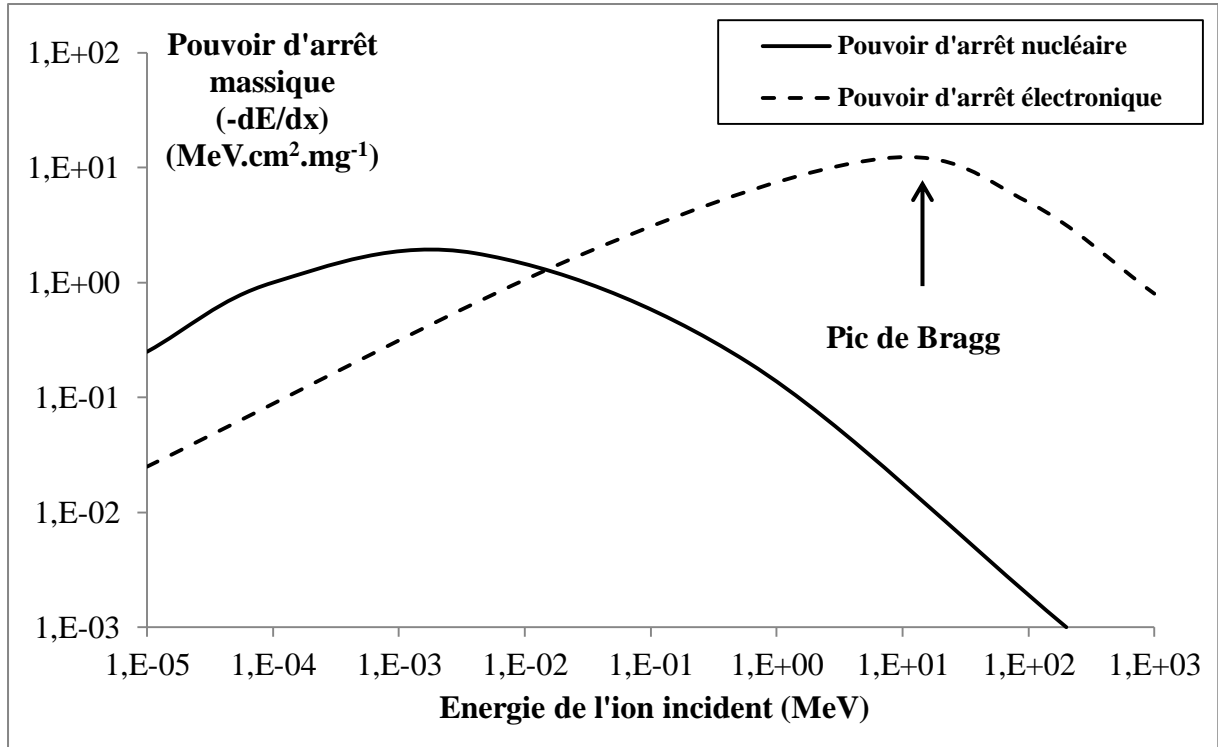


Figure I-3 : Evolutions des pouvoirs d'arrêt massiques nucléaire et électronique en fonction de l'énergie de l'ion incident. Cas des ions  $^{18}\text{O}$  sur une cible de polystyrène.

#### a) Pouvoir d'arrêt et vitesse de l'ion incident

Le dépôt d'énergie par collisions électroniques inélastiques dépend d'un nombre élevé de paramètres, dont la vitesse de l'ion incident,  $v_1$ . Les approximations basées sur la vitesse du projectile,  $v_1$ , permettent de définir trois domaines de vitesse permettant de décrire plus facilement les phénomènes impliqués dans les processus de collisions inélastiques. Les frontières de ces domaines sont obtenues en comparant la valeur de la vitesse de l'ion incident,  $v_1$ , à celle de la quantité  $Z_1^{2/3} v_0$ , où  $Z_1$  est le numéro atomique de l'ion incident et  $v_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \frac{e^2}{h} = \frac{c}{137}$  est la vitesse orbitale de l'électron de la couche 1s de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire la vitesse de Bohr.

##### i. Domaine des hautes vitesses : $v_1 \gg Z_1^{2/3} \cdot v_0$

Lorsque l'ion pénètre dans la cible, il est rapidement dépouillé de tous ses électrons ; sa charge effective est alors égale à  $Z_1 \cdot e$ . Dans l'approximation la plus simple, l'ion incident, privé de ses électrons, interagit avec les électrons de la cible dans un potentiel Coulombien pur (Rutherford). L'énergie transférée par l'ion,  $T$ , s'écrit alors [9] :

$$T = \frac{2 * Z_1^2 * e^4}{m_e * v_1^2} * \frac{1}{b^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2} \quad (\text{I-19})$$

$m_e$  est la masse de l'électron,  $b$  est le paramètre d'impact. La distance de collision  $r_m^0$  est définie selon :

$$r_m^0 = \frac{2 * Z_1 * Z_2 * e^2}{M * v_1^2} \quad \text{avec} \quad M = \frac{M_1 * M_2}{M_1 + M_2} \quad (\text{I-20})$$

En tenant compte des phénomènes d'ionisation et d'excitation des électrons des atomes cible, pour une cible de numéro atomique  $Z_2$  et de densité atomique  $n_2$ , la perte d'énergie par interaction électronique d'un ion de vitesse  $v_1$  s'écrit alors [10-12] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4 * \pi * Z_1^2 * e^4}{m_e * v_1^2} * n_2 * Z_2 * \ln\left(\frac{2 * m_e * v_1^2}{\langle I \rangle}\right) \quad (\text{I-21})$$

Le paramètre  $\langle I \rangle$  correspond au potentiel moyen d'ionisation, relatif aux propriétés de la cible. La valeur de  $\langle I \rangle$  n'est pas connue, mais  $\langle I \rangle$  peut, en première approximation, être relié à  $Z_2$  :  $\langle I \rangle (\text{eV}) \approx 10 * Z_2$ .

Notons que l'expression de Bethe (I-21) montre que le pouvoir d'arrêt électronique ne dépend pas de l'énergie de l'ion mais de sa vitesse. En effet, il est proportionnel à  $\frac{1}{v_1^2}$  et à  $Z_2$ , au terme  $\ln(\sim 10 * Z_2)$  près.

## ii. Domaine des vitesses intermédiaires : $v_1 \approx Z_1^{2/3} * v_0$

Dans ce domaine de vitesses, il n'existe pas de formulation simple du pouvoir d'arrêt électronique. Au cours de son parcours dans la cible, l'ion récupère des électrons issus des atomes du matériau, ce qui diminue progressivement son état de charge. La charge réelle de l'ion projectile résulte d'une compétition entre les processus de capture électronique et les processus d'ionisation. Dans l'expression de Bethe (I-21), il faut alors remplacer la charge de l'ion,  $Z_1 * e$ , par la charge effective,  $Z_1^* * e$  ( $Z_1^* < Z_1$ ). La courbe représentant l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de l'énergie s'écarte alors de la loi en  $\frac{1}{v_1^2}$ . L'évolution du pouvoir d'arrêt électronique avec la vitesse de l'ion passe alors par un maximum, le pic de Bragg, puis décroît au fur et à mesure que la vitesse de l'ion diminue : l'ion crée de moins en moins d'ionisations (Figure I-3).

### iii. Domaine des basses vitesses : $v_1 \ll Z_1^{2/3} \cdot v_0$

L'ion possède alors la majorité de ses électrons. Lors de la collision entre l'ion incident et un atome de la cible, les deux nuages électroniques se recouvrent. Une quasi-molécule, possédant des états énergétiques propres, est alors formée ; ce qui complique la détermination du potentiel d'interaction. Toutefois, deux auteurs, Lindhard [13] et Firsov [14], se sont plus particulièrement intéressés à la détermination de l'expression du pouvoir d'arrêt électronique dans ce domaine de vitesses :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A * 5,15 * (Z_1 + Z_2) * 10^{-15} * \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{I-22})$$

(en  $\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1}$  ; *Firsov*)

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A * Z_1^{\frac{1}{6}} * 8 * \pi * e^2 * r_B * \frac{Z_1 * Z_2}{\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}\right)^{\frac{3}{2}}} * \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{I-23})$$

(*Lindhard*)

$r_B$  est le rayon de Bohr ( $0,53 \text{ \AA}$ ).

Retenons donc que, dans le domaine des basses vitesses, le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion. Les expressions (I-22) et (I-23) fournissent des valeurs de pouvoirs d'arrêt électroniques relativement éloignées des valeurs expérimentales, mais permettent d'établir une relation de proportionnalité entre le pouvoir d'arrêt et la vitesse de l'ion incident.

### b) Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie

Les vitesses des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  à  $13 \text{ MeV/A}$  et  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  à  $87 \text{ MeV/A}$  utilisés au cours de la thèse se situent dans le domaine des hautes vitesses. Le dépôt d'énergie se fait alors par des collisions inélastiques avec les électrons de la cible.

#### i. Structure spatiale du dépôt d'énergie

Au cours de cette thèse, la contribution des collisions inélastiques entre l'ion incident et les cortèges électroniques des atomes de la cible dans la perte d'énergie est largement majoritaire. Lors du passage de l'ion incident, les atomes cibles sont excités et ionisés. Deux types d'ionisations sont possibles : les ionisations primaires induites par l'ion incident, et les ionisations secondaires induites par les électrons éjectés lors des ionisations primaires. Les

ionisations secondaires ne sont possibles que si l'énergie des électrons secondaires est suffisante.

A cause de leur masse largement supérieure à celle des électrons avec lesquels ils interagissent, les ions lourds perdent peu d'énergie par collisions électroniques. Ils subissent donc un freinage progressif et continu lors de leur parcours dans le matériau. De plus, l'écart important entre les masses des deux particules induit également très peu de transfert de moment cinétique. Les ions sont alors très peu déviés de leur trajectoire qui peut être considérée comme linéaire.

Les ions lourds possédant un très fort pouvoir d'arrêt, ils génèrent une importante densité d'ionisations le long de leur parcours. Les électrons secondaires résultant possèdent des énergies variables qui définissent leur distance de migration. Le dépôt d'énergie est donc radial autour du parcours de l'ion. La trajectoire des ions étant linéaire, leur passage crée une zone cylindrique, appelée trace, dont la géométrie est anisotrope (Figure I-4). Cette zone est composée du cœur entouré d'un halo (ou pénombre). Le rayon du cœur, qui varie avec l'énergie de l'ion incident, est de l'ordre de 1 nm. Quant au rayon du halo, il peut atteindre 2  $\mu\text{m}$  pour des ions incidents de 10 MeV/A.

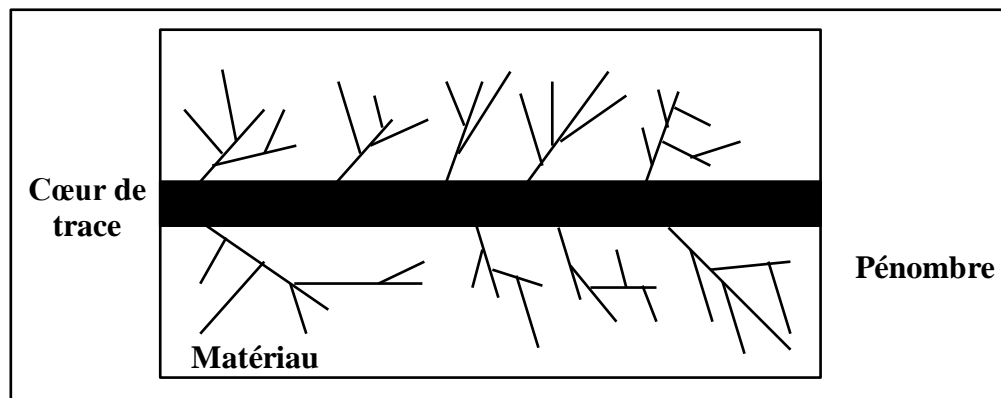


Figure I-4 : Schéma de la trace d'un ion incident dans le matériau cible. Le cœur de trace correspond au passage de l'ion incident et aux trajectoires des électrons de faibles énergies. La pénombre correspond aux trajectoires des électrons secondaires de fortes énergies.



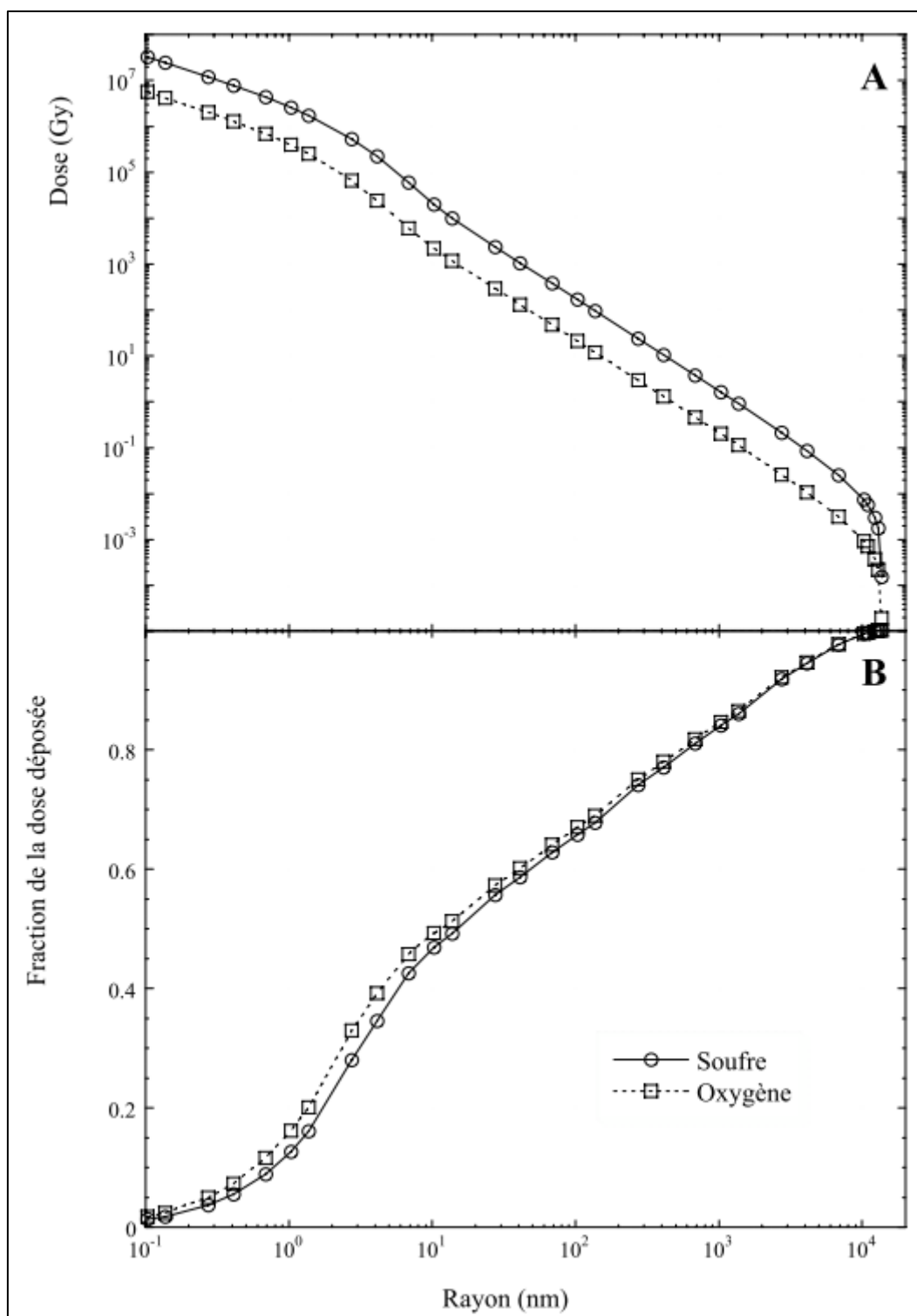


Figure I-5 : Evolution de la dose et de la fraction de dose déposée dans l'eau liquide en fonction du rayon autour du passage de l'ion pour deux ions d'énergie 11,2 MeV/A (soufre) et 13,6 MeV/A (oxygène) [15].

Le dépôt d'énergie dû aux électrons secondaires est inversement proportionnel au carré de la distance à la trajectoire de l'ion. La Figure I-5 représente l'évolution de la dose et de la

fraction de dose déposées en fonction du rayon autour du passage de l'ion dans l'eau liquide, pour des ions soufre et oxygène d'énergies 11,2 MeV/A et 13,6 MeV/A respectivement. D'après cette figure, la moitié de la dose totale est déposée dans un rayon de 10 nm : c'est le cœur de trace. L'autre moitié est déposée par les électrons secondaires les plus rapides qui atteignent des distances radiales de l'ordre de 10  $\mu$ m. La distribution spatiale du dépôt d'énergie par des ions lourds dans le régime des collisions électroniques inélastiques est fortement hétérogène.

Le pouvoir d'arrêt électronique par interaction de l'ion incident avec les nuages électroniques des atomes de la cible est une valeur moyenne de l'énergie déposée dans le matériau par unité de longueur. Ce paramètre est insuffisant pour décrire l'interaction ion-matière. Les deux paramètres, vitesse et état de charge de l'ion, sont indispensables pour caractériser le dépôt d'énergie de l'ion incident. En effet, pour un même ion, le même pouvoir d'arrêt peut être obtenu en ajustant le couple de valeurs vitesse/charge. D'après des simulations Monte-Carlo pour des ions krypton possédant le même pouvoir d'arrêt mais ayant des vitesses différentes et des états de charge différents, l'extension radiale du dépôt d'énergie est significativement différente (Figure I-6 et Figure I-7). Dans le cas des ions les plus rapides, l'énergie transférée aux électrons secondaires est plus élevée, leur parcours est donc plus long. Ainsi, pour des ions présentant un même pouvoir d'arrêt électronique, et pour la même dose déposée, la densité d'ionisations peut être très différente autour du cœur de trace. Autrement dit, pour des ions de même pouvoir d'arrêt, le rayon de trace augmente lorsque l'énergie des ions incidents augmente.

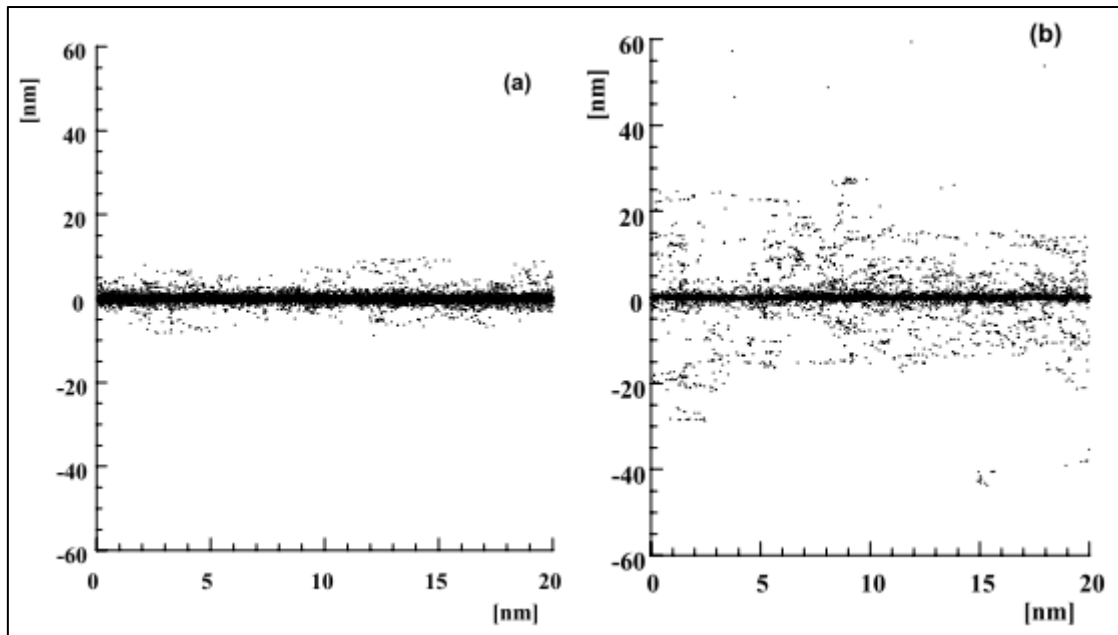


Figure I-6 : Représentation dans le plan des ionisations induites, dans le polyéthylène, par deux ions krypton, possédant des états de charge et des vitesses différents, mais ayant le même pouvoir d'arrêt ( $4 \text{ keV.nm}^{-1}$ ) (simulations Monte-Carlo) : (a) ion krypton d'énergie  $0,21 \text{ MeV/A}$  et d'état de charge  $q = 5$  ; (b) ion krypton d'énergie  $10 \text{ MeV/A}$  et d'état de charge  $q = 35$  [16, 17].

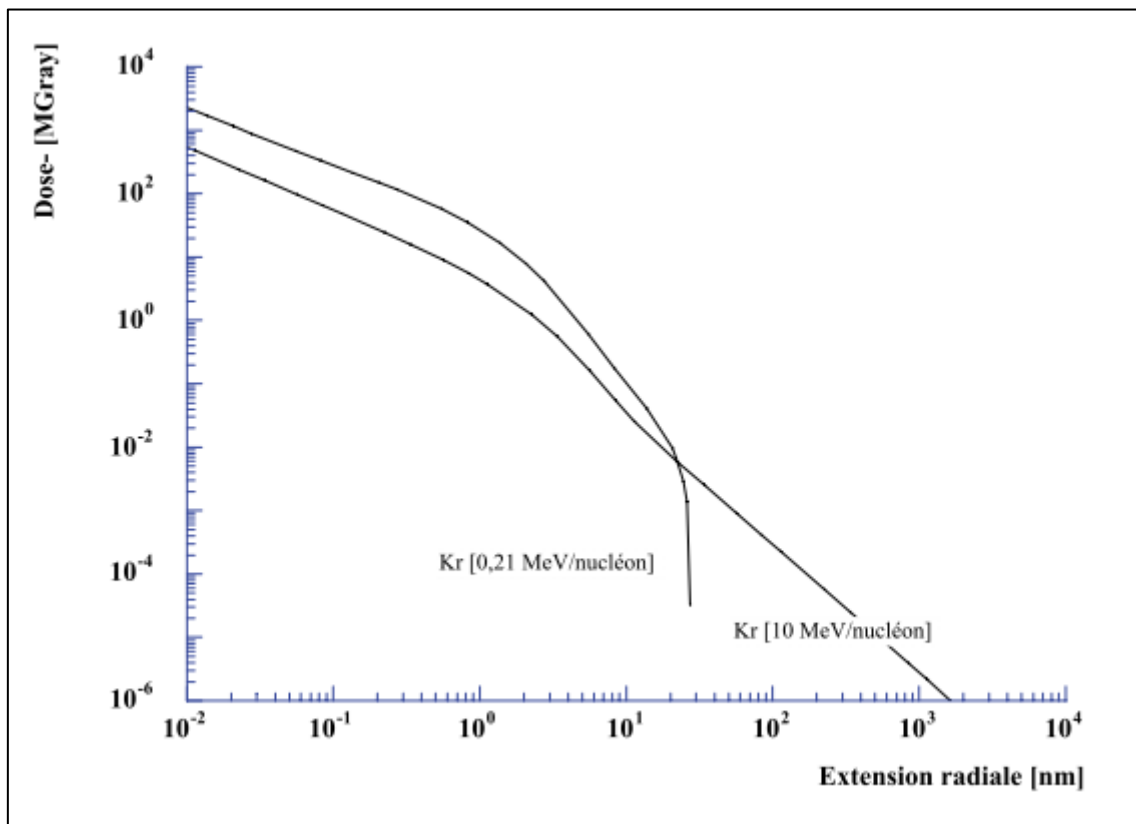


Figure I-7 : Distribution radiale de dose pour deux ions krypton de même pouvoir d'arrêt électronique ( $4 \text{ keV.nm}^{-1}$ ) mais ayant des vitesses et des états de charge différents (rapport 7) [16, 17].

## ii. Structure temporelle du dépôt d'énergie

Au cours d'une irradiation dans le domaine où les collisions inélastiques électroniques sont prépondérantes, les premiers instants de post-irradiation se situent entre  $10^{-17}$  s et  $10^{-15}$  s. C'est la durée de l'interaction entre l'ion incident et les électrons de la cible. Cette première phase de l'irradiation est appelée « phase de physique atomique ».

Entre  $10^{-15}$  s et  $10^{-12}$  s après la pénétration de l'ion dans la cible, la température s'homogénéise dans la cible. Les produits de l'irradiation atteignent alors la température du matériau. C'est la phase physico-chimique de l'irradiation, durant laquelle les radicaux sont formés.

Entre  $10^{-12}$  s et  $10^{-6}$  s, les radicaux créés diffusent dans le matériau et réagissent avec les atomes de la cible. C'est la phase de chimie pure de l'irradiation. Après  $10^{-6}$  s, l'état stationnaire est considéré atteint.

Le Tableau I-1 récapitule les différentes phases de l'irradiation, ainsi que les événements qui y sont associés.

Etape	Evénement	Temps (s)
Physique atomique	Interaction ion-électrons de la cible	$10^{-17} - 10^{-15}$
	Excitation et ionisation des molécules, transfert de l'énergie aux électrons secondaires	$10^{-16}$
Physico-chimie	Homogénéisation de la température du matériau	$10^{-15} - 10^{-12}$
Chimie pure	Diffusion et réaction des radicaux	$10^{-12} - 10^{-6}$
	Distribution quasi-homogène des espèces réactives	$10^{-8}$

Tableau I-1 : Ordre de grandeur des temps caractéristiques des événements produits lors d'une irradiation dans le domaine d'énergie où les collisions électroniques sont prépondérantes. Les chiffres sont ceux couramment utilisés par la communauté de la radiolyse de l'eau.

## II. Comportement des polymères d'intérêt sous rayonnements ionisants

Lorsqu'une particule accélérée pénètre dans un matériau, elle cède progressivement son énergie au matériau cible, soit par interaction avec les noyaux de la cible, soit par interaction avec les électrons. Dans le cas des rayonnements ionisants hautement énergétiques, comme ceux concernés par le présent travail, l'excitation est très majoritairement électronique. L'interaction des rayonnements ionisants avec les polymères engendre des excitations et des ionisations qui évoluent vers la création de radicaux. Ces derniers, qui sont dans la majorité des cas des espèces très réactives, conduisent à des groupements chimiques stables appelés défauts, soit dans la chaîne macromoléculaire, soit sous forme de gaz.

La nature et la concentration des défauts d'irradiation macromoléculaires dépendent, de la structure du polymère d'une part, et de l'environnement d'irradiation et de la dose d'autre part. Ainsi, dans la chaîne d'une polyoléfine irradiée sous vide ou en atmosphère inerte se forment principalement des doubles liaisons C=C (alcènes), des réticulations et/ou des scissions de chaînes (Figure I-8) [18, 19]. Les alcènes créés peuvent être isolés ou conjugués et leur type dépend de la structure du polymère. A titre d'exemple, les *trans*-vinylènes sont majoritaires dans le polyéthylène (PE), tandis que les vinylidènes sont majoritaires dans le polypropylène (PP), et les vinyles sont prépondérants dans le polybutylène (PB) [20]. Les défauts alcènes sont créés après rupture des liaisons C-H ou des liaisons C-C dans le squelette carboné ; comme dans le cas des vinyles.

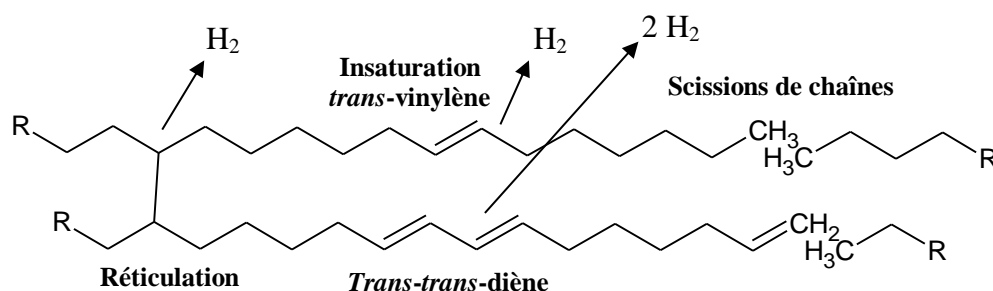


Figure I-8 : Principaux défauts chimiques formés dans le polyéthylène sous rayonnements ionisants.

En ce qui concerne l'émission moléculaire, le dihydrogène est le gaz majoritairement créé sous électrons, rayonnements  $\gamma$  ou ions de faibles TEL ( $< 6 \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ ).

En présence d'oxygène, d'autres types de défauts sont formés. Toutefois, le but de ce travail étant de comprendre l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose dans le polyéthylène irradié en

atmosphère inerte, seuls les travaux relatifs au comportement sous rayonnements ionisants du polyéthylène en atmosphère inerte seront présentés dans la présente section. Dans un premier temps seront présentés les défauts créés dans le PE, aux faibles doses, ainsi que les rendements radiochimiques correspondants. La deuxième partie traitera de l'évolution de ces défauts en fonction de la dose. Elle sera suivie par la présentation des mécanismes de transferts d'énergie dans les polymères irradiés.

## 1. Comportement sous rayonnements ionisants du polyéthylène aux faibles doses

### a) Les espèces primaires

L'étude par RPE de polyéthylènes irradiés a permis de détecter trois principaux radicaux, 1) alkyles, 2) allyles et 3) polyényles, dont la stabilité est fonction de la température d'irradiation. A 77 K, les radicaux créés sont majoritairement de type alkyle (Tableau I-2), précurseurs de la formation d'insaturations ou de réticulations. A température ambiante, les trois types de radicaux sont créés. Pour des températures d'irradiation plus élevées, seuls les radicaux allyles et polyényles sont assez stables pour être observés. Lorsqu'un échantillon de polyéthylène initialement irradié à 77 K est recuit, la concentration en radicaux alkyles diminue tandis que celle des radicaux allyles augmente. Ces derniers, stabilisés par résonance, sont probablement formés à partir de radicaux alkyles.

Polymère	$G_{\text{radicaux alkyles}} (10^{-7} \text{ mol.J}^{-1})$	Références
PE linéaire en masse	2,4-3,4	[21, 22]
PE linéaire « monocristallin »	4,7	[23]
PE linéaire trempé	3,7	[24]
PE linéaire recuit	3,1	[24]
PE ramifié en masse	2,6	[21]

Tableau I-2 : Rendements radiochimiques de création des radicaux alkyles en fonction du type de polyéthylène et de son histoire thermique.

## b) Les défauts macromoléculaires

Dans le polyéthylène soumis aux rayonnements ionisants en atmosphère inerte et à température ambiante, les défauts créés dans le squelette sont des scissions de chaîne, des réticulations et des insaturations.

### i. Scissions de chaînes et réticulations

Les scissions de chaîne dans le polyéthylène irradié avec des faisceaux d'électrons ou des rayons  $\gamma$  sont faibles. Les valeurs des rendements radiochimiques de scission de chaîne,  $G_S$ , dans le polyéthylène irradié avec des rayonnements gamma sont comprises entre 0 et  $0,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . La valeur de  $G_S$  à 35 °C donnée par Kang *et al.* [25] est de  $0,19 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  à 35 °C. A notre connaissance, les rendements de scissions de chaîne dans les PE irradiés avec des ions lourds ne sont pas connus.

Les réticulations sont prépondérantes dans le PE irradié en milieu inerte. Elles peuvent être intrachaînes (cyclisation) ou interchaînes (pontage de deux chaînes). Elles sont formées dans la phase amorphe et dépendent donc du taux de cristallinité du matériau étudié [26]. Les valeurs de rendements radiochimiques de réticulations proposées dans la littérature varient autour de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  [27-29] à température ambiante. Le mécanisme de formation des réticulations communément admis est présenté sur la *Figure I-9*.

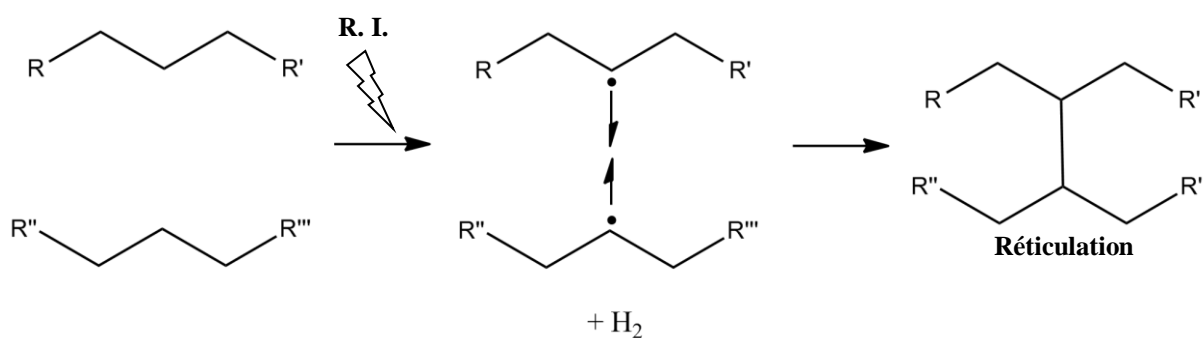


Figure I-9 : Mécanisme de formation des réticulations [26]. R. I. = rayonnements ionisants.

## ii. Insaturations

Les insaturations créées dans le polyéthylène irradié sous atmosphère inerte sont de type alcènes ( $R_1R_2C=CR_3R_4$ ). Trois types d'alcènes sont rencontrés dans les polyéthylènes soumis aux rayonnements ionisants : les *trans*-vinylènes, les vinyls et les *trans-trans*-diènes.

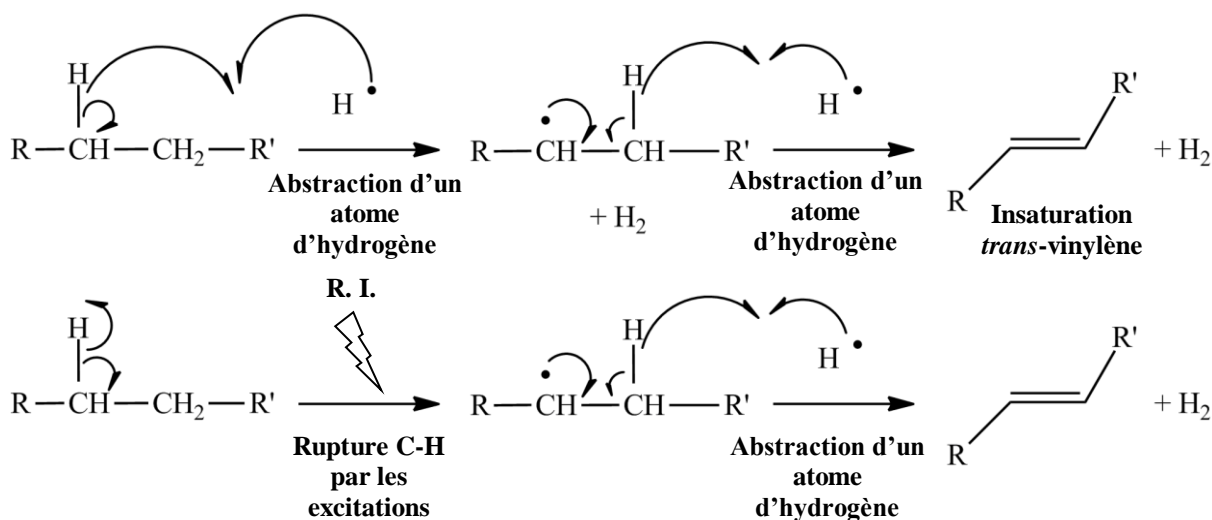


Figure I-10 : Mécanismes de formation des insaturations *trans*-vinylènes [30]. En haut, rupture de la liaison C-H par attaque d'un radical hydrogène. En bas, rupture de la liaison C-H par les excitations.

Les insaturations *trans*-vinylènes sont formées à partir des radicaux résultant de la rupture homolytique des liaisons C-H suivant le mécanisme présenté sur la Figure I-10. D'après ce mécanisme, la formation d'une C=C *trans*-vinylène à partir d'un radical alkyle s'accompagne de l'émission d'une molécule de H<sub>2</sub>. Ils sont formés autant dans la phase amorphe que dans la phase cristalline, avec toutefois un léger avantage pour cette dernière [20, 31]. Le rendement de création de la *trans*-vinylène, à température ambiante, lors d'irradiations avec des rayonnements de faibles TEL (rayons gamma) est de l'ordre de  $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  [32]. Sous rayonnements fortement ionisants tels que les ions lourds de moyenne énergie, sa valeur est de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  [33, 34]. L'étude du comportement de ce défaut en fonction de la température d'irradiation, en présence d'ions lourds, a montré que le rendement radiochimique de formation des *trans*-vinylènes à température ambiante est égal à 2,5 fois celui observé à 77 K. Les processus chimiques intervenant hors de la cage sont donc à l'origine d'un peu plus de la moitié des *trans*-vinylènes créés à température ambiante.



D'autres défauts minoritaires tels que les *trans-trans*-diènes et les vinyles sont également créés dans le polyéthylène irradié. Au cours de ses travaux, portant sur l'étude de l'effet de la température d'irradiation sur la formation des défauts *trans-trans*-diènes dans le PE, M. Mélot [34] a montré que ce défaut ne se forme qu'à température ambiante. Le rendement radiochimique de formation des *trans-trans*-diènes est faible devant celui des *trans*-vinyllènes et varie peu lorsque le TEL augmente, aux ions lourds. Il passe de  $0,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  avec des ions carbone (TEL =  $4 \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ ) à  $0,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  avec des ions étain (TEL =  $85 \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ ) [20].

Le comportement des vinyles dépend de leur présence initiale ou non dans le polyéthylène vierge. Dans les polyéthylènes basse densité, possédant initialement des vinyles structuraux, ils sont consommés dès les faibles doses [35]. Dans les polyéthylènes dénués de vinyles structuraux, ces derniers sont créés, de façon minoritaire, au cours de l'irradiation et le rendement radiochimique de formation augmente lorsque le TEL augmente. La combinaison des irradiations à basse température et de la variation du TEL, au cours des irradiations avec des ions lourds, a montré que la création de ce défaut est favorisée par une forte densité d'ionisation. En effet, les valeurs des rendements radiochimiques de formation obtenues à 8 K sont plus élevées que celles obtenues à 298 K. Les vinyles sont créés par dismutation de radicaux créés suite à la rupture du squelette carboné, en bout de chaîne ou sur les ramifications (Figure I-11).

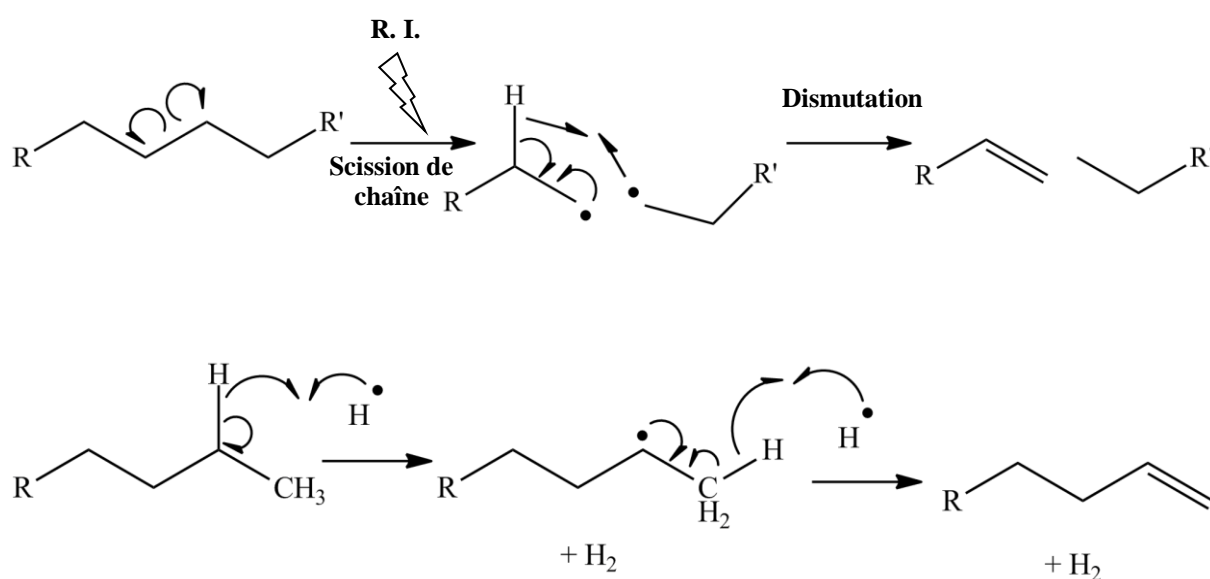


Figure I-11 : Mécanismes de formation des vinyles, par dismutation après scission de chaîne radio-induite (en haut), par formation d'une C=C en bout de chaîne (en bas).

### c) Emission moléculaire

Le mélange gazeux émis lors de l'irradiation du polyéthylène avec des rayons  $\gamma$ , des électrons ou des ions de faibles TEL est essentiellement composé de dihydrogène. Dans des polyéthylènes possédant des branchements, une formation minoritaire d'alcane peut parfois être observée. A très forts TEL, la formation d'hydrogène est accompagnée par la formation de molécules carbonées, fortement insaturées, issues de la scission de la chaîne principale [36]. Les valeurs des rendements radiochimiques d'émission de  $H_2$ ,  $G_{H_2}$ , données dans la littérature sont assez dispersés et comprises entre  $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  et  $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Cette disparité peut s'expliquer par :

- 1) La méthodologie utilisée : mesure de pression d'une part, chromatographie gazeuse ou spectrométrie de masse d'autre part. La première méthode, moins précise que les deux autres, a tendance à surestimer la production de dihydrogène ;
- 2) Des différences dans les concentrations en vinyles structuraux présents dans les matériaux initiaux ;
- 3) Les doses utilisées lors de la mesure des  $G_{H_2}$  qui varient entre 100 kGy et 1 000 kGy. Ce point sera discuté plus loin.

Particule	Energie (MeV)	TEL (MeV.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	$G_{H_2}$ (10 <sup>-7</sup> mol.J <sup>-1</sup> )	Référence
$\gamma$		$\approx 2 \cdot 10^{-3}$	3,4	[27]
			3,3	[30]
H, He, C	Variable < 30	0,1 à 8	3-5	[30]
H, He, Ne, Ar	0,1 à 0,4	0,85 à 4,1	2,1	[38]
He <sup>+</sup>	0,2	1,5	1,4	[37]
He <sup>+</sup>	0,1	2,0	5,0	[39]
Ar <sup>+</sup>	0,1	2,3	2,9	[39]
Ar <sup>+</sup>	1,0	6,0	3,5	[37]

Tableau I-3 : Rendements radiochimiques d'émission d'hydrogène obtenus pour des films de polyéthylène irradiés avec des faisceaux  $\gamma$  et des ions.

Les valeurs des  $G_{H_2}$  dans le polyéthylène, obtenues par plusieurs équipes, sont données dans le Tableau I-3. Le rendement radiochimique d'émission de dihydrogène ne semble pas varier avec le TEL. La valeur de  $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  donnée par Lewis *et al.* [37] semble très basse et ne sera pas prise en compte dans la suite de ce travail. Les données issues des travaux de Chang et Laverne [30] ont été obtenues lors des analyses en ligne et correspondent à des doses de quelques centaines de Gray (Gy).

## **2. Evolution de la concentration en défauts en fonction de la dose déposée**

### **a) Les défauts macromoléculaires**

Les valeurs des rendements radiochimiques données dans la section précédente concernent la formation des défauts aux faibles doses (rendements à dose nulle,  $G(0)$ ). Dans le polyéthylène irradié en atmosphère inerte, avec des rayons  $\gamma$  ou des faisceaux d'électrons, la concentration en *trans*-vinylènes augmente lorsque la dose augmente puis se stabilise aux fortes doses [40]. Cette évolution met en évidence la diminution du rendement radiochimique de création de ces défauts dans le polyéthylène. Ce comportement a également été observé dans du polyéthylène irradié avec des ions lourds, à différents dépôts d'énergie [18, 20, 34]. La réduction du rendement de création des *trans*-vinylènes, tant sous faible TEL que sous fort TEL, est expliquée par le même processus que celui impliqué dans la consommation des vinyliques initiaux dans le polyéthylène.

Dans les années 1960, les premières irradiations de polyéthylène linéaire basse densité, ramifié et contenant des insaturations structurales de type vinyle sur ces ramifications, ont montré une consommation importante de ces dernières, dès les plus faibles doses [32, 41]. Plusieurs mécanismes, et les modèles connexes, ont été avancés pour expliquer cette évolution. L'un des premiers mécanismes consistait à attribuer cette consommation rapide à la réaction d'addition de ces insaturations avec des radicaux alkyles et/ou des radicaux  $H^\circ$  créés lors des phénomènes initiaux, pour former des radicaux alkyles [42-44]. Ce premier mécanisme conduit à une cinétique d'ordre 1 ou à une cinétique d'ordre 1 modifiée. Le deuxième mécanisme reprend l'idée de l'addition de radicaux  $H^\circ$ , mais la réaction n'a lieu qu'après la diffusion dudit radical vers les zones amorphes [31, 45]. Ce deuxième mécanisme conduit à une cinétique d'ordre 2. Le troisième mécanisme proposé concerne la migration des excitations électroniques créées lors des processus d'interaction rayonnement-matière, vers les doubles liaisons, pour former un état excité triplet réagissant ultérieurement avec les molécules voisines [40], et conduit à une cinétique d'ordre 1. Ce troisième mécanisme est

assez proche du modèle proposé par R.H. Partridge, développé dans la section II-3 ci-après. Celui-ci reprend la théorie de l'exciton développée par Raymonda *et al.* [46] sur des alcanes à chaînes courtes et l'étend, après une validation expérimentale, au polyéthylène. Par ailleurs, des études fondamentales de radiolyse pulsée, sur plusieurs types de polymères, contenant des additifs, ont montré que la formation de radicaux à partir de capteurs présents dans la matrice est très rapide et ne peut de ce fait être attribuée à des réactions radicalaires [47]. L'hypothèse du piégeage de l'énergie est donc actuellement la plus acceptable dans ces processus de consommation du vinyle.

### **b) Emission moléculaire**

Les études concernant l'évolution de l'émission de gaz en fonction de la dose, dans les polymères, sont moins nombreuses que celles concernant l'évolution des défauts créés dans la chaîne. Comme en ce qui concerne les doubles liaisons, la diminution de l'émission gazeuse dans les polyoléfines irradiées en atmosphère inerte peut être attribuée à la modification des transferts d'énergie dans les chaînes et entre les chaînes du polymère, par les défauts précédemment créés aux doses plus faibles et agissant comme des pièges. Cette hypothèse est en accord avec l'efficacité considérable de piégeage de l'exciton par des impuretés insérées de manière aléatoire dans la chaîne de polymère [48-51]. Elle est également en accord avec la diminution de  $G_{H_2}$  observée après addition de molécules radio-résistantes dans les polymères, soit dans le volume du polymère, soit dans la chaîne par copolymérisation [52-56].

L'hypothèse du piégeage d'énergie vers les défauts radio-induits a été retenue dans des études récentes pour expliquer la forte diminution du rendement radiochimique,  $G_{H_2}$ , observée dans le PE [3], dans un EPDM 1,4-hexadiène (terpolymère d'éthylène, propylène et diène) [57] ou dans un polyuréthane [58], lorsque la dose augmente. Les *trans*-vinylènes étant, avec les réticulations, les défauts majoritairement créés dans le PE irradié en atmosphère inerte, T. Seguchi [3] a proposé une analyse intéressante mais partielle sur l'effet protecteur de ces insaturations sur l'émission d'hydrogène dans le polyéthylène.

## **3. Mécanismes de transferts d'énergie dans les polymères**

Les espèces élémentaires (excitations, électrons, ions), créées dans la macromolécule par irradiation, peuvent être capturées par les accepteurs d'énergie et les charges qui agissent ainsi comme des pièges. Les pièges peuvent être des groupements chimiques composant le matériau, des additifs ou des impuretés. En fonction de la nature du piège, la capture de l'énergie ou des charges par le piège peut, soit favoriser, soit réduire les effets des

rayonnements. Dans le premier cas, la molécule réceptrice est moins stable que les molécules environnantes, elle devient chimiquement active après absorption d'énergie et réagit avec celles-ci, facilitant ainsi leur dégradation. Dans le deuxième cas, l'accepteur peut agir selon deux schémas : il peut, soit faciliter la dissipation de l'énergie, soit subir une transformation monomoléculaire avec formation de produits stables. Les transferts d'énergie et de charge influencent donc la concentration locale d'espèces actives, la dissipation de l'énergie d'excitation et par conséquent la stabilité sous rayonnements ionisants.

Dans le cadre du présent travail, le terme transferts d'énergie inclut tant les transferts d'espèces (charges, radicaux) que les transferts de l'excitation électronique. Les transferts d'énergie intermoléculaires ont lieu par interaction entre une molécule excitée, agissant comme groupement donneur, et un groupement accepteur. Différents modes de transferts d'énergie sont proposés dans les polymères [59]. Il s'agit 1) des transferts non radiatifs de l'excitation électronique, 2) des transferts d'espèces (charges et radicaux) et 3) des transferts radiatifs qui, dans la majorité des cas, sont marginaux mais doivent être pris en compte en présence de cycles aromatiques.

Les transferts intermoléculaires non radiatifs de l'excitation électronique peuvent se faire, soit par résonance (par échange ou par induction), soit suivant le mécanisme du transfert des excitons moléculaires.

L'échange par résonance requiert un recouvrement d'orbitales. Il a lieu sur une distance de l'ordre de 1 nm et concerne donc préférentiellement des groupements très proches. Par conséquent, seules les excitations créées dans l'environnement proche des pièges seront concernées. L'induction par résonance est un mécanisme de type dipôle-dipôle. Pour que ce type de transfert ait lieu, il est nécessaire qu'il y ait recouvrement entre le spectre d'absorption de l'accepteur et le spectre d'émission du donneur. Ce type de transferts doit donc normalement intervenir entre des molécules dissimilaires, c'est-à-dire qu'ils se feront difficilement entre un groupement excité donné et le même groupement à l'état fondamental.

Le transfert d'excitons ne peut avoir lieu que si le temps de relaxation de l'énergie d'excitation est plus important que le temps de transfert. La propagation de l'exciton est de nature diffusive. La mobilité de l'exciton, de même que la probabilité de capture par les pièges, sont les caractéristiques prépondérantes du mécanisme de transfert d'énergie par exciton. Suite à des travaux tant expérimentaux que théoriques, Partridge [1, 60, 61] a proposé un modèle de migration de l'exciton qui stipule que dans les alcanes linéaires,

- Les excitations se divisent en deux parties, une (1/3) localisée sur les liaisons C-H et l'autre (2/3) qui se transfère rapidement, d'une liaison C-C à l'autre, le long de la chaîne, sur des distances de l'ordre de 1 500 Å ;
- La localisation de l'excitation sur les C-H conduit à la scission desdites liaisons, entraînant la formation de radicaux  $H^\circ$  ;
- L'excitation migrant rapidement le long de la chaîne peut être piégée par des défauts ou des additifs si ceux-ci possèdent une forte absorption dans la gamme 7,5-9 eV.
- La migration de l'excitation se fait sur une même macromolécule, tant dans les régions cristallines que dans les zones amorphes. La probabilité de passer d'une chaîne à l'autre étant faible, le transfert d'énergie doit dépendre de la longueur de la chaîne. Les transferts interchaînes sont donc considérés minimes, voire inexistant.

Le quatrième point ci-dessus peut être discuté. En effet, d'après les travaux de M. Ferry [33] sur le comportement sous rayonnements ionisants de copolymères éthylène-styrène et de cibles cryogéniques cyclohexane/benzène, les transferts interchaînes sont aussi efficaces que les transferts intrachaîne.

Les transferts de charges dans les polymères sont de type électronique (transferts d'électrons ou de charges positives isolées) ou ionique (transferts de protons ou d'espèces ayant des masses plus élevées). Les pièges peuvent capturer les électrons secondaires émis lors de l'ionisation des macromolécules. S'ils possèdent des atomes d'hydrogène réactifs, ils peuvent transférer une charge négative avec l'atome d'hydrogène. L'ion formé sur le polymère se transforme d'abord en excitation puis en radical. Inversement, certains pièges dépourvus d'atomes d'hydrogène réactifs peuvent capturer des atomes d'hydrogène de la matrice. L'efficacité de ces réactions dépend alors de l'affinité radicalaire du piège.

#### **4. Conclusion partielle sur le comportement sous rayonnements ionisants du polyéthylène**

L'hypothèse actuellement retenue pour expliquer la stabilisation de la création des insaturations dans les polyoléfines simples irradiées à température ambiante et en atmosphère inerte est le transfert de l'énergie d'excitation électronique vers ces dernières, sans aucune préoccupation de leur devenir. La même hypothèse peut être appliquée pour expliquer le ralentissement de  $G_{H_2}$  dans le polyéthylène. En revanche, lors des irradiations à température ambiante, les transferts de charge ne peuvent être découplés des transferts d'excitation. Par

conséquent, dans la suite de ce document, le terme transferts d'énergie englobera tant les transferts d'excitation que les transferts de charge.

Si l'on se base sur la théorie de l'exciton développée par R. H. Partridge, seuls les 2/3 des excitations créées, c'est-à-dire la fraction migrant le long de la chaîne, devrait être impliquée dans le transfert vers les défauts radio-induits. Le rendement radiochimique d'émission de dihydrogène,  $G_{H_2}$ , à saturation dans le PE irradié ne devrait donc pas être inférieur au tiers du rendement du même défaut aux très faibles doses,  $G_{H_2}(0)$ .

### III. Synthèse de PE contenant des C=C *trans*-vinylènes (PEs)

Le but de ce travail est d'étudier l'influence des insaturations C=C de type *trans*-vinylène (TV) dans la réduction de  $G_{H_2}$ , dans le PE, lorsque la dose d'irradiation augmente. Les PEs nécessaires à cette étude doivent présenter certaines caractéristiques essentielles. Lorsque le PE est irradié à très forte dose sous atmosphère inerte avec des ions lourds, la concentration en défauts de type *trans*-vinylène sature à la valeur de 1 mol.kg<sup>-1</sup> [62]. La concentration maximale insérée en C=C de type TV doit donc être au moins égale à 1 mol.kg<sup>-1</sup>.

Les PEs d'intérêt doivent également avoir une masse molaire moyenne en nombre,  $\bar{M}_n$ , suffisamment élevée et un indice de polydispersité,  $IP$ , voisin de 1,2 pour minimiser les effets des bouts de chaînes dans les phénomènes de transferts d'énergie. La valeur minimale de  $\bar{M}_n$  souhaitée est de 50 000 g.mol<sup>-1</sup>. Pour la même raison, la concentration en ramifications (groupements latéraux) doit également être limitée. Les PEs doivent donc être des polymères linéaires de masses molaires moyennes en nombre élevées.

Pour synthétiser les PEs linéaires portant des doubles liaisons C=C de type *trans*-vinylène, deux méthodes ont été envisagées. La première méthode concerne la copolymérisation aléatoire d'éthylène et de butadiène, avec variation du taux d'insertion du comonomère butadiène. La seconde méthode concerne la polymérisation *trans*-stéréospécifique de butadiène, suivie d'une hydrogénation partielle des insaturations présentes dans le polybutadiène (PB) obtenu.

La première section de cette partie rappelle quelques généralités sur la polymérisation des diènes conjugués et la microstructure des polydiènes. Les deuxième et troisième sections sont les synthèses bibliographiques des deux méthodes envisagées pour synthétiser les PEs.

## 1. Quelques généralités sur les polymères et la polymérisation

Un polymère est un matériau constitué de chaînes macromoléculaires résultant de l'enchaînement par liaisons covalentes d'un grand nombre de molécules identiques, appelées monomères. A titre d'exemple, la Figure I-12 montre le schéma de polymérisation de l'éthylène, conduisant à la formation de polyéthylène (PE).

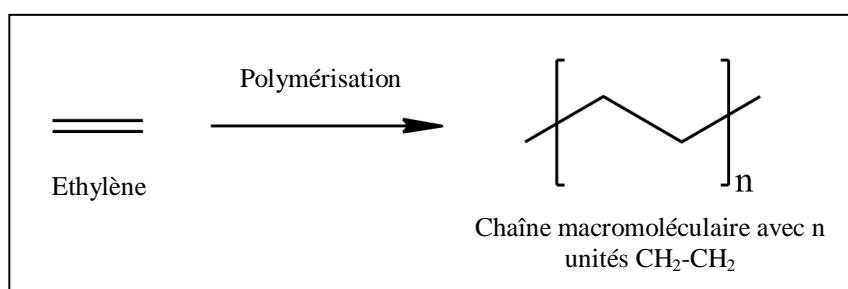


Figure I-12 : Schéma de polymérisation de l'éthylène (formules topologiques).

Un polymère est caractérisé par des grandeurs spécifiques reliées à son architecture, à sa morphologie, à la longueur des chaînes macromoléculaires et à l'isomérie des monomères insérés dans les chaînes.

### a) Grandeurs caractéristiques des polymères

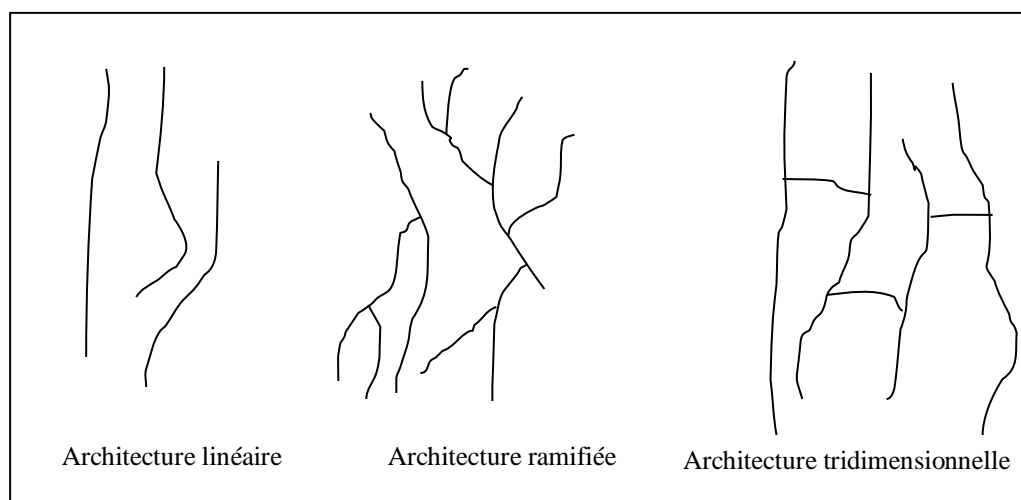


Figure I-13 : Les trois principales architectures des polymères.



Un polymère peut présenter une architecture linéaire, ramifiée ou réticulée (Figure I-13). Les polymères réticulés possèdent une structure tridimensionnelle. Les chaînes macromoléculaires étant liées entre elles par des liaisons covalentes, les polymères à architecture réticulée sont insolubles et infusibles. En effet, les liaisons covalentes pontales empêchent le déplacement des chaînes sur des distances élevées à l'échelle atomique.

Un polymère peut être de structure amorphe ou semi-cristalline. Généralement, les polymères sont semi-cristallins. Ils sont constitués d'une phase cristalline et d'une phase amorphe dans des proportions variables, les deux phases n'étant pas strictement séparées.

La phase cristalline est caractérisée par sa température de fusion,  $T_f$ , et la phase amorphe est caractérisée par sa température de transition vitreuse,  $T_g$ , inférieure à  $T_f$ . Le comportement à la déformation d'un polymère est fonction de la température. Lorsque  $T < T_g$ , le polymère est vitreux : la mobilité relative des chaînes est faible et le matériau est peu ductile. Au-dessus de  $T_g$ , la mobilité des chaînes est plus élevée. C'est l'état caoutchoutique. La déformation du polymère est alors possible. A des températures plus élevées, le polymère est à l'état visqueux.

Les polymères sont rarement constitués de chaînes macromoléculaires d'égales longueurs. Par conséquent, ils sont caractérisés par une distribution plus ou moins large en masses molaires. Cette distribution est définie par des facteurs tels que la masse molaire moyenne en nombre ( $\bar{M}_n$ ), la masse molaire moyenne en masse ( $\bar{M}_w$ ) et l'indice de polymolécularité ou polydispersité ( $IP$ ). Dans les équations suivantes, qui définissent ces trois grandeurs,  $N_i$  représente le nombre de moles de macromolécules de masse molaire  $M_i$ .

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i * M_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{I-24})$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i * M_i^2}{\sum_i N_i * M_i} \quad (\text{I-25})$$

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (\text{I-26})$$

Plus l'indice de polymolécularité,  $IP$ , est faible, plus la distribution en masses molaires est étroite : l'indice de polymolécularité d'un polymère constitué exclusivement de chaînes de longueurs identiques est égal à 1.

### **b) Types et mécanismes de polymérisation**

Il existe deux types de polymérisations : la polycondensation et la polymérisation en chaîne. Dans le cas d'une polycondensation, ou polymérisation par étapes, les monomères sont di- ou polyfonctionnels et toutes les fonctions restent actives. Elles réagissent entre elles pour former des dimères, puis des trimères et tétramères. Ces oligomères ( $M \leq 2\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) forment de nouvelles liaisons covalentes jusqu'à obtenir des chaînes de polymères ( $M > 2\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) de longueurs très variables. La distribution en masses molaires dans les polycondensats est donc beaucoup plus large que celle obtenue dans le cadre de la polymérisation en chaîne. Les polyesters, polycarbonates, polyamides et polyuréthanes sont les exemples les plus courants de polycondensats.

Lors d'une polymérisation en chaîne, l'amorceur  $A^*$  de la polymérisation se lie de manière covalente avec un monomère  $M_i$  et crée ainsi un centre actif  $M_i^*$ , situé à l'extrémité d'une chaîne en croissance. Ce dernier réagira à son tour avec un monomère présent dans le mélange réactionnel et ainsi fera augmenter la longueur de la chaîne jusqu'à obtenir une macromolécule. Le mécanisme de polymérisation en chaîne peut être ionique, radicalaire ou de coordination. Dans les deux premiers mécanismes, l'amorceur de la réaction en chaîne est respectivement un ion (cation ou anion) ou un radical. Cette espèce crée alors une liaison covalente avec le monomère. La polymérisation de diène par amorçage radicalaire conduit à des polymères de structures complexes et donc non stéréoréguliers. Les polydiènes stéréoréguliers sont obtenus par polymérisation par catalyse de coordination.

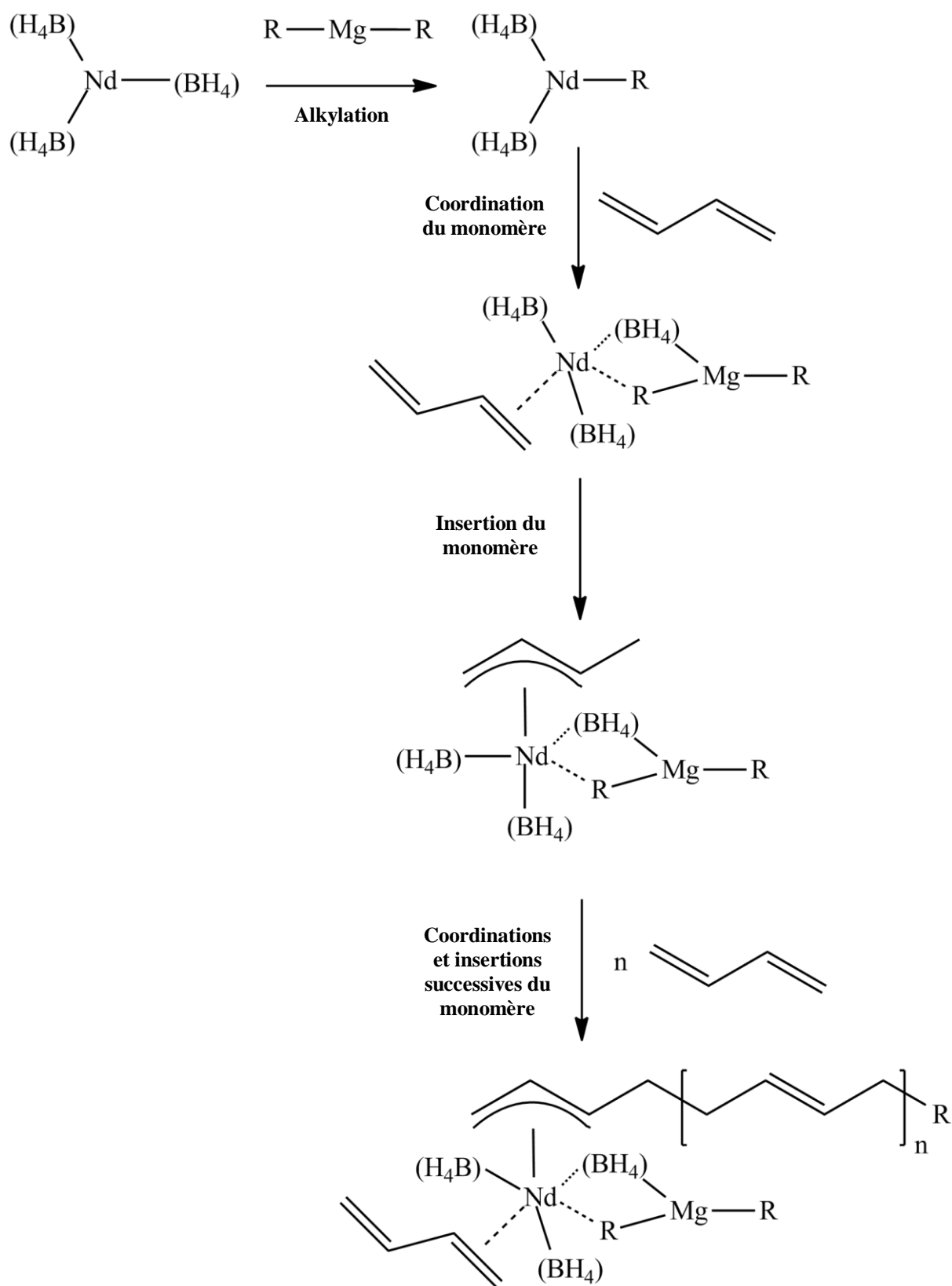


Figure I-14 : Réaction entre le trisborohydrure de néodyme (pré-catalyseur) et le diéthylmagnésium (agent alkylant) pour former le système catalytique actif (a). Cycle catalytique de polymérisation du butadiène. Contrairement à ce que l'écriture laisse penser, l'atome de néodyme n'est pas lié aux atomes de bore, mais aux atomes d'hydrogène des hydrures.

La polymérisation par catalyse de coordination est amorcée par des dérivés des métaux de transition ou de terres rares qui peuvent être solubles ou non. Dans un mécanisme de polymérisation par coordination, le monomère s'insère entre le métal et l'atome de carbone qui lui est lié. Certains catalyseurs sont formés à partir d'un complexe organométallique, appelé pré-catalyseur, et d'un agent alkylant. Les agents alkylants sont des dérivés organométalliques simples des métaux des groupes I à III, par exemple les dialkylmagnésiens, ou de métaux de transition, par exemple le diéthylzinc. L'agent alkylant, outre le fait de fournir l'amorceur, permet de créer la liaison active dont la nature est fonction du type de monomère à polymériser : M-C pour les oléfines, M-O pour les esters, etc... Les étapes élémentaires de catalyse de polymérisation ont été proposées dans le cas général par Arlman et Cossee [63-67]. Le mécanisme proposé dans le cas de la polymérisation du butadiène par le mélange de trisborohydrure de néodyme et de dialkylmagnésium (Figure I-14) fait intervenir une alkylation pour former le centre actif puis une répétition de coordinations et d'insertions successives du monomère.

### c) Microstructure des polydiènes

Les polydiènes sont synthétisés par polymérisation en chaîne de diènes conjugués. Les diènes conjugués les plus rencontrés en polymérisation sont le butadiène, l'isoprène et le chloroprène (Figure I-15) [68]. Les unités répétitives résultant de ce type de monomères portent une double liaison C=C très utilisée dans l'industrie des élastomères, notamment en vulcanisation.

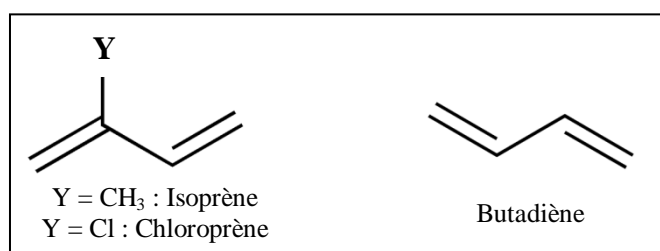


Figure I-15 : Formules topologiques de l'isoprène, du chloroprène et du butadiène.

Plusieurs isomères géométriques des unités répétitives résultantes (Figure I-16) peuvent être formés dans la chaîne macromoléculaire : trois pour le butadiène, qui est une molécule symétrique ; quatre pour l'isoprène et le chloroprène qui portent un substituant leur conférant une structure non symétrique.

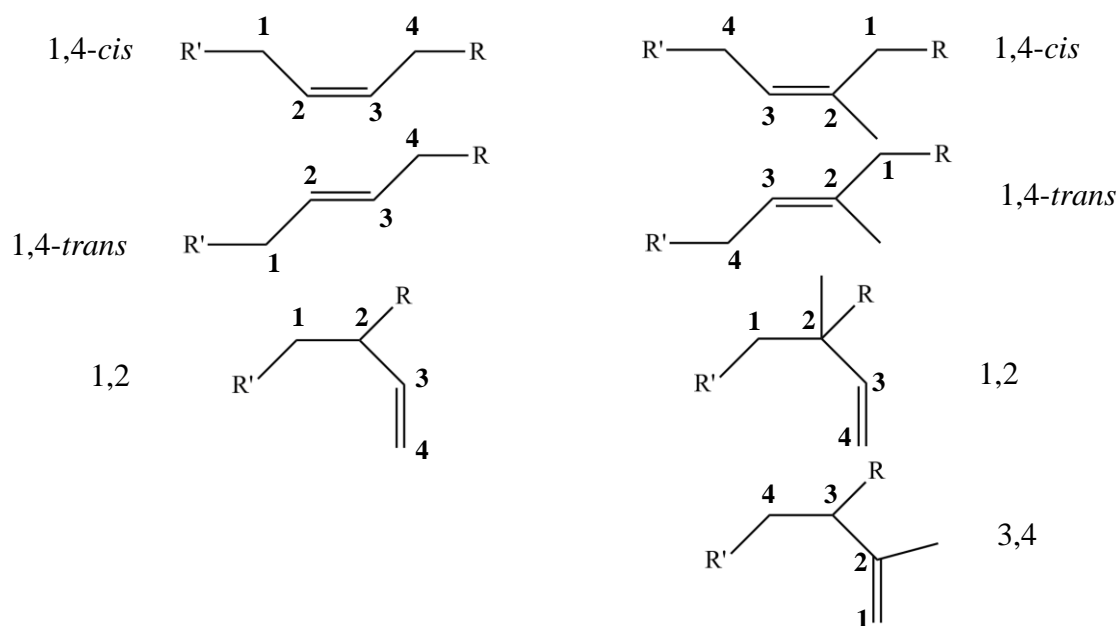


Figure I-16 : Isomères issus de l'insertion de monomères butadiène (à gauche) ou isoprène et chloroprène (à droite). R et R' sont des chaînes macromoléculaires.

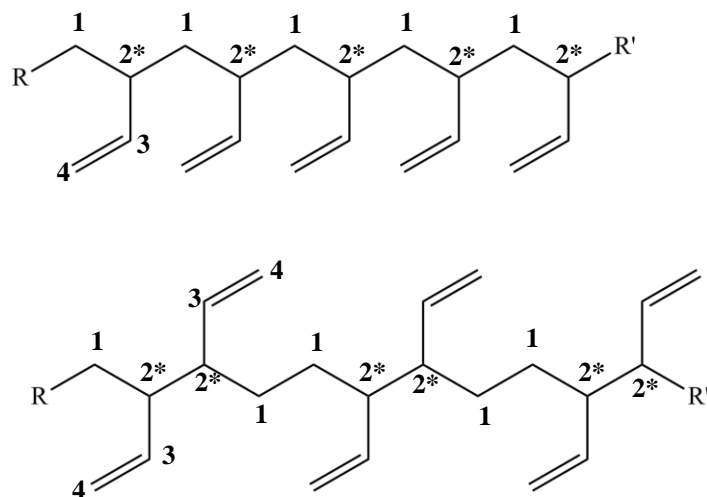


Figure I-17 : Enchaînements tête-à-queue (en haut), tête-à-tête (en bas) dans le polybutadiène 1,2-stéréorégulier. Dans l'enchaînement isotactique, les carbones asymétriques successifs sont en configuration relative méso. Inversement, la stéréorégularité syndiotactique est liée à des configurations relatives racémo.

Ces différents stéréoisomères sont à l'origine de nombreuses microstructures qui définissent la stéréorégularité du polydiène. Lorsque les monomères sont majoritairement insérés selon

des unités 1,4-*trans* (ou 1,4-*cis*), le polydiène est dit 1,4-*trans*-stéréorégulier (ou 1,4-*cis*-stéréorégulier). En considérant maintenant la succession de deux motifs du même type, deux phénomènes peuvent diversifier encore davantage la stéréorégularité du polydiène : l'enchaînement et la tacticité. L'enchaînement des motifs 1,2 ou 3,4 ou encore celui des motifs 1,4 des monomères asymétriques peut être tête-à-tête ou tête-à-queue (Figure I-17).

Les motifs 1,2 et 3,4 créent un nouveau carbone asymétrique à chaque insertion de monomère. Un atome de carbone est dit asymétrique lorsqu'il est lié à quatre atomes ou groupements différents. Il y a deux façons de disposer ces quatre groupements dans l'espace. L'une correspond à une configuration absolue appelée R, l'autre à la configuration absolue S. Comme le montre la

Figure I-18, l'atome de carbone tertiaire (2\*) des unités 1,2 de butadiène est lié à quatre groupements différents. Cependant, parmi les propriétés physiques du matériau, il n'y a que le pouvoir rotatoire optique qui dépende de la configuration absolue des carbones asymétriques. Les autres propriétés physiques ne dépendent que de la configuration relative des carbones asymétriques successifs. Une configuration relative se nomme méso lorsque les carbones asymétriques successifs sont de même type et racémo s'ils sont de type inverse. L'enchaînement des unités successives détermine alors si le polydiène est isotactique (successions de méso), syndiotactique (successions de racémo), ou atactique (répartition aléatoire de racémo et de méso) (Figure I-17).

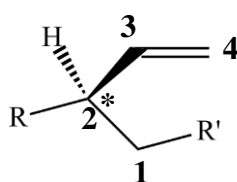


Figure I-18 : Atome de carbone asymétrique (numéro 2) dans une unité butadiène insérée en 1,2. R et R' sont des chaînes macromoléculaires.

#### d) Caractère vivant et contrôlé de la polymérisation en chaîne

En homopolymérisation, le rendement  $\eta$  de polymérisation est défini comme le rapport entre la masse de polymère obtenue et la masse de monomère initiale :

$$\eta = 100 * \frac{m_{polymère}}{m_{monomère}} \quad (\text{I-27})$$

Lors d'une polymérisation contrôlée, les chaînes croissent toutes à la même vitesse moyenne. Les espèces actives sont très peu consommées, par recombinaison avec un contre-ion par exemple. Dans le cas idéal où il n'y a absolument aucune perte, le procédé est appelé polymérisation vivante. La répartition des masses molaires est proche de la loi de Poisson. Les masses molaires des chaînes macromoléculaires sont peu dispersées. L'indice de polymolécularité  $IP$  est donc faible, typiquement inférieur à 1,2. Par ailleurs, la masse molaire moyenne en nombre théorique,  $\bar{M}_{n,th}$ , est voisine de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale,  $\bar{M}_{n,exp}$ . Lorsque la chaîne en croissance ne porte qu'une extrémité active, la masse molaire moyenne en nombre théorique est définie par la relation (I-28). Dans cette relation,  $n_{amorceur}$  représente le nombre de moles de sites catalytiques (typiquement le nombre de moles d'alkyle) initialement introduits dans le mélange réactionnel.

$$\bar{M}_{n,th} = \frac{m_{polymère}}{n_{amorceur}} = \frac{m_{monomère} * \frac{\eta}{100}}{n_{amorceur}} \quad (\text{I-28})$$

## 2. Synthèse des PEs

### a) Copolymérisation éthylène-butadiène

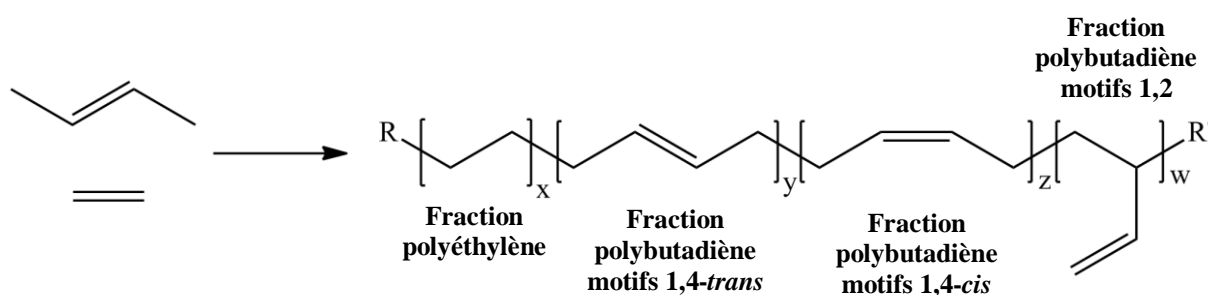


Figure I-19 : Schéma de la copolymérisation éthylène-butadiène. Dans la fraction polybutadiène du copolymère, les motifs d'insertion peuvent être de configuration 1,4-trans (y), 1,4-cis (z) ou 1,2 (w).

La copolymérisation aléatoire d'éthylène et de butadiène permet d'insérer des insaturations de type *trans*-vinylène (TV) dans la chaîne de PE (

Figure I-19). Les catalyseurs rencontrés sont généralement à base de terres rares ou de métaux de transition. Le taux d'insaturation final dans le copolymère est directement relié au taux d'insertion du monomère butadiène. La copolymérisation d'éthylène et de butadiène, en présence d'un catalyseur de type néodymocène associé à un agent alkylant, permet d'obtenir

des copolymères aléatoires éthylène/butadiène (E/B) dont le taux d'insertion en butadiène peut être modulé par la variation du rapport des concentrations des deux monomères. L'association d'un catalyseur  $RR'NdCl$  ((**1**)  $R = R' = Me_3SiC_5H_4$ , (**2**)  $R = Me_2Si(3-Me_3SiC_5H_3)_2$ , ou (**3**)  $R = R' = Me_3CC_5H_4$ ) (Figure I-20) avec l'agent alkylant  $BuLi/HAl(^iBu)_2$  permet l'insertion d'unités butadiène à des taux variant de 1,9 % à 43,0 % lorsque le rapport  $[Ethylène]/[Butadiène]$  ( $[E]/[B]$ ) initial passe de 3,9 % à 43 %. Dans les copolymères correspondants, les taux d'insertion 1,4-*trans* sont très élevés ( $\geq 96\%$ ) [69, 70]. Ces catalyseurs sont très efficaces à 80 °C puisque l'activité du système le moins actif (**1**)/ $BuLi/HAl(^iBu)_2$  est voisine de  $1,5\text{ kg}_{polym\grave{e}re}/(mol/L)_{Nd}/h$ . Toutefois, les masses molaires moyennes en nombre des poly(éthylène-*co*-butadiène) obtenus sont inférieures ou égales à  $7\,000\text{ g.mol}^{-1}$ , les indices de polymolécularité sont élevés ( $\geq 1,5$ ), et surtout le taux d'insertion d'unités butadiène minimal de 1,9 % est élevé par rapport au taux minimal de 0 % recherché pour cette thèse.

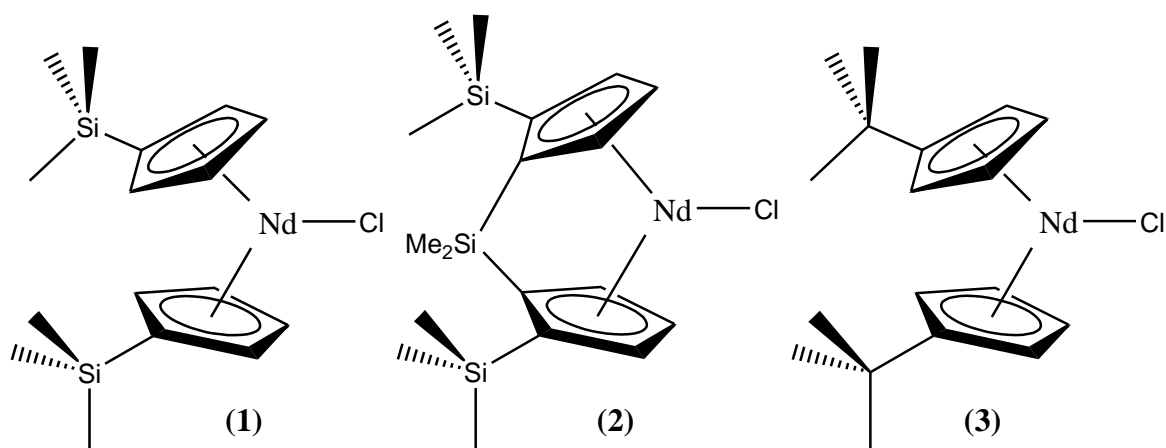


Figure I-20 : Formules semi-développées des complexes de néodyme trans-stéréospécifiques dans la copolymérisation éthylène/butadiène [69, 70].

Capacchione *et al.* [71] ont synthétisé des copolymères éthylène-butadiène en présence d'un pré-catalyseur de type complexe organométallique de titane associé au méthylaluminoxane (Figure I-21). Ils ont étudié d'une part l'influence de la concentration relative initiale en comonomère butadiène sur la composition du copolymère final, et d'autre part l'influence de la température de réaction sur la microstructure des unités butadiène insérées. Le taux d'insertion de butadiène augmente lorsque la concentration relative initiale en comonomère butadiène augmente. La température a très peu d'influence sur le taux d'insertion d'unités butadiène et sur la microstructure des unités butadiène du copolymère. Notons que le taux



d'insertion 1,2 est nul, quelles que soient les conditions de réaction. Le taux maximal d'insertion 1,4-*trans* dans les unités polybutadiène est de 90 %. Il est obtenu à 20 °C avec un taux initial de monomère butadiène de 80 %. Toutefois, la masse molaire moyenne en nombre de cet échantillon, la plus élevée parmi ces expériences, est trop faible pour notre étude :  $\bar{M}_n = 6\,400\text{ g.mol}^{-1}$  ( $IP = 1,9$ ).

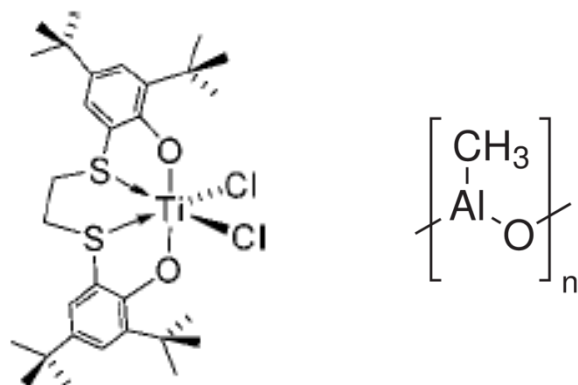


Figure I-21 : Formules semi-développées du complexe organométallique à base de titane utilisé pour catalyser la copolymérisation éthylène-butadiène (à gauche) et du méthylaluminoxane (MAO) (à droite) [71].

## b) Polymérisation trans-stéréospécifique du butadiène suivie d'une hydrogénation partielle

La seconde méthode d'insertion de doubles liaisons C=C de type TV dans une chaîne de PE consiste à effectuer la polymérisation *trans*-stéréospécifique de butadiène suivie d'une hydrogénation contrôlée. Les deux sections suivantes concernent la synthèse bibliographique de la polymérisation de l'isoprène et du butadiène d'une part, et de l'hydrogénation catalytique des polydiènes d'autre part.

Dans le processus de recherche des conditions d'obtention de PEs de  $\bar{M}_n$  élevées contenant exclusivement des C=C TV, nous nous sommes bien évidemment intéressés à la polymérisation 1,4-*trans*-stéréospécifique du butadiène, mais également à celle de l'isoprène, diène dérivé du butadiène. Ceci s'explique par la proximité des structures des deux diènes.

### i. Polymérisation de l'isoprène et du butadiène

La production industrielle de caoutchoucs synthétiques techniques fait majoritairement appel à la polymérisation par coordination des diènes conjugués [72-74]. Depuis les années 1960, le polybutadiène est le polydiène le plus produit et le plus développé industriellement [74-78].

En effet, il est très élastique, très résistant à l'abrasion, même à basse température ( $T_g$  basse). Cependant, depuis les dix dernières années, la communauté des polyméristes s'intéresse à la synthèse du polyisoprène [79], plus stable en température que le caoutchouc naturel et présentant une meilleure compatibilité avec d'autres composés pour les mélanges. Initialement, les recherches étaient focalisées sur les polydiènes *cis*-stéréoréguliers car leurs propriétés sont semblables à celles du caoutchouc naturel. Elles s'orientent aussi depuis peu vers les polydiènes *trans*-stéréoréguliers, plus résistants à l'abrasion [80-84].

Les trois parties de cette section sont des résumés bibliographiques sur la synthèse du polybutadiène-1,4-*cis*, du polybutadiène-1,4-*trans* et du polyisoprène-1,4-*trans*.

- **Polybutadiène-1,4-*cis***

Dans l'industrie, le polybutadiène-1,4-*cis* est synthétisé par polymérisation de butadiène, en solution, à température modérée, en présence de catalyseurs de type Ziegler-Natta à base de métaux de transition [74, 77, 85-90] ou de terres rares [72, 79, 91-95].

Récemment, de nouveaux systèmes catalytiques ont été développés dans le but d'augmenter la *cis*-stéréorégularité du polybutadiène et d'obtenir des indices de polymolécularité faibles. A base de cobalt, ils permettent de synthétiser des polybutadiènes 1,4-*cis*-stéréoréguliers [73, 96-103] ou 1,2-stéréoréguliers [73, 101, 103] en fonction de la nature du catalyseur, du co-catalyseur et de la température. A base de nickel, ils permettent la synthèse de polybutadiène hautement 1,4-*cis*-stéréorégulier, de large distribution en masses molaires et ramifié, ce qui facilite sa mise en forme [104].

La polymérisation *cis*-stéréospécifique du butadiène [105-107] est également possible par association d'un complexe samarocène au méthylaluminoxane (MAO). Bonnet *et al.* [105] ont examiné l'influence de la géométrie du complexe organométallique (Figure I-22) et de la nature du co-catalyseur (MAO/MMAO ; MMAO = méthyl-aluminoxane modifié) sur leur activité et sur leur stéréospécificité. Ces systèmes catalytiques offrent un compromis entre l'activité de la réaction et la stéréorégularité du polybutadiène final. D'une part, le système catalytique (**3a/MAO**) (Figure I-22) fournit un polybutadiène hautement *cis*-stéréorégulier (97,1 %), obtenu avec le très faible rendement de 13 %. D'autre part, avec le système catalytique (**3b/MMAO**) (Figure I-22), lorsque le rendement atteint 100 %, la *cis*-stéréorégularité n'est plus que de 68,9 %.

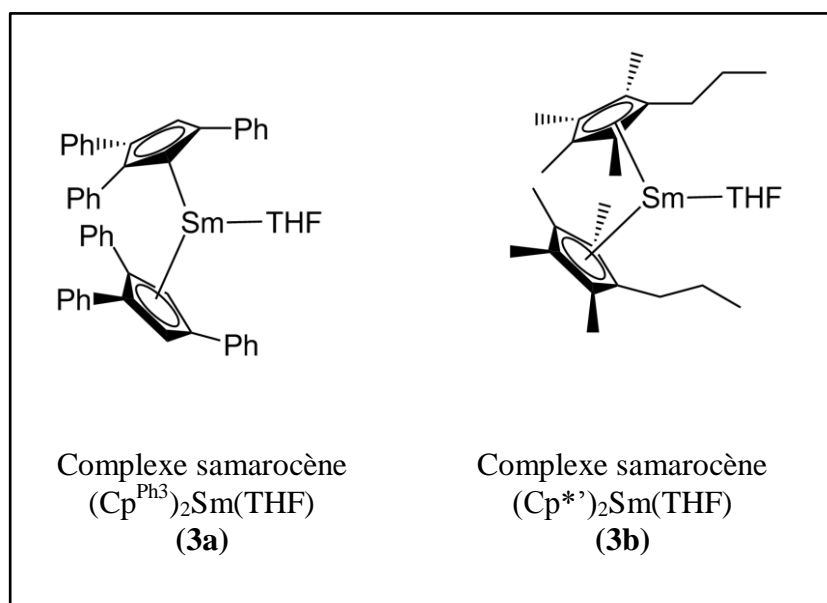


Figure I-22 : Complexes organométalliques samarocènes, pré-catalyseurs de polymérisation du butadiène.

#### • Polybutadiène-1,4-trans

Depuis les travaux de Natta [108-110], la polymérisation *trans*-stéréospécifique du butadiène, initialement moins explorée que la polymérisation *cis*-stéréospécifique du même monomère, est effectuée avec des catalyseurs basés sur des métaux du groupe IV [111, 112], du groupe V [113-115] ou d'autres métaux de transition comme le rhodium [116] ou le cobalt [117].

De nouveaux systèmes catalytiques *trans*-stéréospécifiques ont été développés au cours des dernières années. Parmi eux, certains présentent l'avantage d'être efficaces (fort rendement) en l'absence de co-catalyseur à base d'aluminium. Le groupe de Taube (Université Martin Luther de Halle-Wittenberg, Allemagne) a ainsi développé des catalyseurs allyliques à base de terres rares. En effet, avec des complexes allyliques de néodyme, les polymères synthétisés par Taube *et al.* présentent une stéréorégularité de 94 % en absence de co-catalyseur [118], et de 96 % en présence d'additifs chlorés [119]. Les rendements de ces réactions sont assez bons : presque 50 % en deux heures environ. Malheureusement, les valeurs des  $\bar{M}_n$  ne sont pas renseignées.

En présence de dialkylmagnésium, des complexes aryloxydes à base de néodyme ( $\text{Nd}_3(\text{Ot-Bu})_9(\text{THF})$ ,  $\text{Nd}(\text{O-2,6-t-Bu}_2\text{-4-Me-Ph})_3(\text{THF})$ ,  $\text{Nd}(\text{O-2,6-t-Bu}_2\text{-4-Me-Ph})_3$ ), actifs dans la polymérisation du butadiène, donnent lieu à une polymérisation contrôlée ( $IP < 1,30$ ) et

*trans*-stéréospécifique (95 %) [120]. Un mélange de métallocènes de lanthanide et d'alkylaluminium activé par le borate a permis d'obtenir 90-91,9 % de *trans*-stéréorégularité [121]. Des valeurs similaires ont été obtenues par Cui *et al.* en utilisant des catalyseurs à base de scandium, lutétium ou yttrium, dont les ligands encombrés comportent des hétéroatomes, associés à un co-catalyseur d'aluminium et à un activateur de bore [122, 123]. Parallèlement, grâce à l'utilisation d'un pré-catalyseur à base de chrome associé au MMAO (MAO modifié), Nakayama *et al.* [124] ont obtenu un polybutadiène hautement *trans*-stéréorégulier (> 99 %), mais avec un rendement moyen (51 %) malgré un temps de réaction long (48 h). Gong *et al.* [117, 125] ont réussi à obtenir à la fois un bon rendement et une grande stéréorégularité. En effet, certains catalyseurs à base de fer et de MAO sont hautement *trans*-stéréospécifiques (95 %) et donnent des rendements de polymérisation de 100 %. Néanmoins, aucune information n'apparaît à propos du caractère contrôlé de la polymérisation en présence de ces systèmes catalytiques.

Les catalyseurs à base de terres rares conduisent à des polybutadiènes présentant des indices de polymolécularité plus petits que ceux issus des catalyseurs à base de métaux de transition : la polymérisation est donc mieux contrôlée. Seuls les polymères obtenus par Liu *et al.* [122] ont des  $\bar{M}_n$  supérieures à 50 000 g.mol<sup>-1</sup>. Cependant, la valeur maximale de la *trans*-stéréorégularité, 91 %, n'est pas suffisante pour la présente étude.

#### • Polyisoprène-1,4-*trans*

Dans les années 2000, des complexes organométalliques de type trisborohydrure de terre rare ont été développés et utilisés comme pré-catalyseurs de polymérisation de l'isoprène [126]. Leur formule semi-développée est identique à celle du complexe de la Figure I-23. L'Yttrium [127] et trois lanthanides ont été testés dans cette réaction : le lanthane [128], le samarium [128] et le néodyme [127-129]. Plusieurs co-catalyseurs, agents alkylants, ont été associés à ces complexes pour effectuer ces réactions.

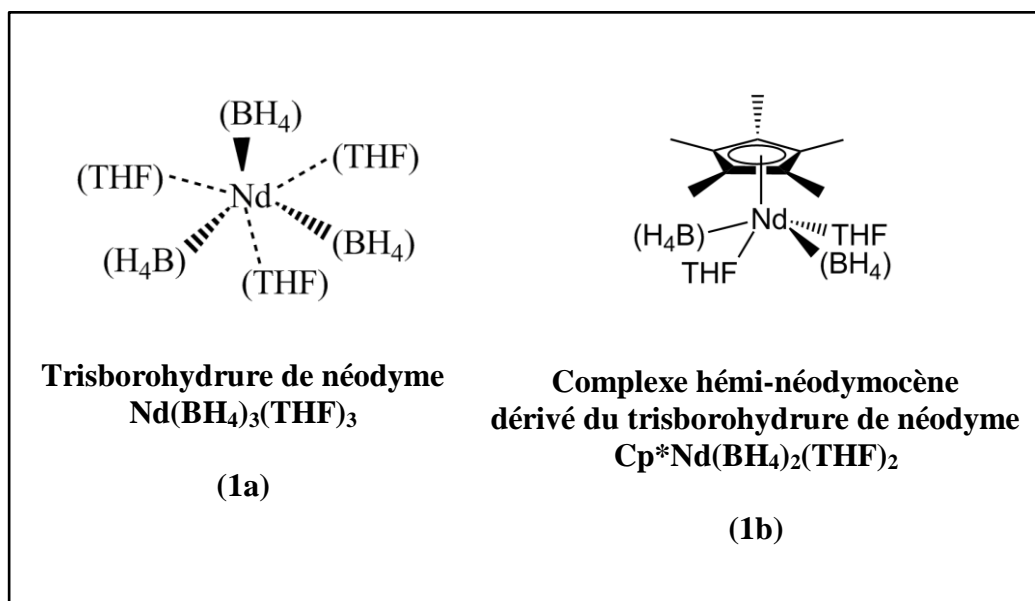


Figure I-23 : Complexes organométalliques de type néodymocène (1a) et hémi-néodymocène (1b).

Associé au triéthylaluminium, le trisborohydrure de néodyme (**1a**) (Figure I-23), initialement synthétisé en 1976 [130], est peu actif et non stéréosélectif [131]. Toutefois, lorsqu'il est associé à un co-catalyseur organomagnésien ( $\text{Mg}^n\text{Bu}$ )<sub>2</sub> ou  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$ ), le rendement de la réaction est supérieur à 99 %, à 50 °C, après un temps de réaction de deux heures, et la *trans*-stéréorégularité du polyisoprène s'élève à 97,7 % [131-133]. De plus, la polymérisation a un caractère contrôlé et quasi-vivant. Enfin, les masses molaires moyennes en nombre des polyisoprènes *trans*-stéréoréguliers peuvent atteindre plus de 40 000 g.mol<sup>-1</sup>.

Dans les mêmes conditions de réaction (température, concentrations molaires), le trisborohydrure de lanthane est peu actif et moins *trans*-stéréospécifique. En effet, le rendement au bout de 24 heures n'est que de 25 % et le taux d'insertion 1,4-*trans* dans le polyisoprène est de 92,8 %. Les deux autres complexes (de samarium et d'yttrium) ne permettent pas la polymérisation de l'isoprène.

Un dérivé de type hémi-néodymocène du trisborohydrure de néodyme (**1b**) (Figure I-23) a été synthétisé en 2000, par métathèse ionique avec le complexe (**1a**) [134, 135]. Associé avec un organomagnésien,  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  ou  $\text{Mg}^n\text{Bu}$ )<sub>2</sub>, il s'est révélé un peu plus *trans*-stéréospécifique (98,0 % ou 98,2 %, respectivement) que le trisborohydrure de néodyme (97,7 % ou 96,2 %, respectivement) dans la polymérisation de l'isoprène [126, 136, 137] (Figure I-24). De plus, les masses molaires moyennes en nombre sont maintenues autour de 40 000 g.mol<sup>-1</sup>. Enfin, le

caractère contrôlé est également conservé : la dispersité passe de 1,7 avec le trisborohydrure de néodyme à 1,3 avec l'hémi-néodymocène.

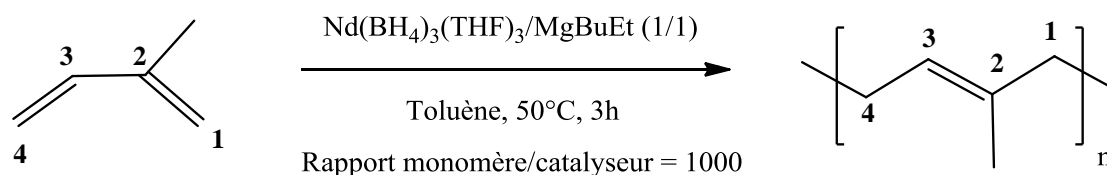


Figure I-24 : Schéma de la polymérisation trans-stéréospécifique de l'isoprène en présence de trisborohydrure de néodyme et de BEM [137].

## ii. Hydrogénation des polydiènes

L'obtention de PEs ayant des taux de C=C variables se fait par modulation du temps d'hydrogénation du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier. L'hydrogénation ne doit pas modifier le squelette du polymère : les valeurs de  $\bar{M}_n$  et *IP* ne doivent pas être affectées par la réaction. L'équation bilan générale de l'hydrogénation d'une double liaison C=C est présentée en Figure I-25.

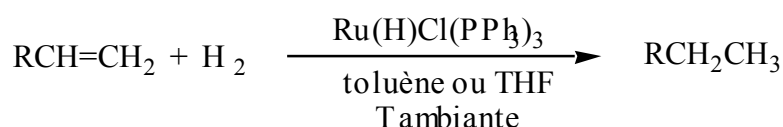


Figure I-25 : Equation bilan de l'hydrogénation d'un alcène en présence d'un catalyseur organométallique de ruthénium.

Depuis les années 1980, de nombreuses recherches concernant l'hydrogénation de polydiènes ou de copolymères à base de diènes ont été menées dans le but d'augmenter leur résistance à l'oxydation ou à la température, ainsi que leur tenue mécanique [138, 139]. Les catalyseurs d'hydrogénation des polydiènes les plus rencontrés dans la littérature sont le catalyseur de Wilkinson  $\text{RhCl(PPh}_3)_3$  [140-145] et d'autres catalyseurs à base de rhodium [146], des catalyseurs à base de ruthénium, comme  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  [147],  $\text{Ru}(\text{CH=CH(Ph)})\text{Cl(CO)(PCy}_3)_2$  [139, 148],  $\text{RuHCl(CO)(PCy}_3)_2$  [148],  $\text{RuHCl(CO)}_2(\text{PCy}_3)_2$  [148],

$\text{Ru}(\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph}))\text{Cl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  [148],  $\text{Ru}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  [148], ainsi que des catalyseurs à base d'iridium ou d'osmium :  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{py}(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$  (catalyseur de Crabtree) [149] ou  $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PCy}_3)_2$  [138, 150-155].

Deux principaux aspects de l'hydrogénation catalytique des polydiènes ont été largement étudiés : la cinétique d'hydrogénation et les mécanismes associés d'une part, le caractère quantitatif et régiosélectif d'autre part. Ces deux aspects sont présentés dans les deux sections suivantes.

- **Etude cinétique de l'hydrogénation des polydiènes**

Nombre d'études ont été menées sur la cinétique et les mécanismes élémentaires de l'hydrogénation des polydiènes [138, 139, 142, 145, 149] et de copolymères à base de diènes [143, 144, 146, 148, 150-155]. Cette réaction est effectuée généralement en condition de catalyse homogène, en présence d'hydrogène gazeux, et d'un catalyseur organométallique. Au cours du cycle catalytique, le rôle du solvant de réaction, qui est en général un donneur faible à deux électrons, consiste à stabiliser l'espèce à 14 électrons par coordination réversible (Figure I-26).

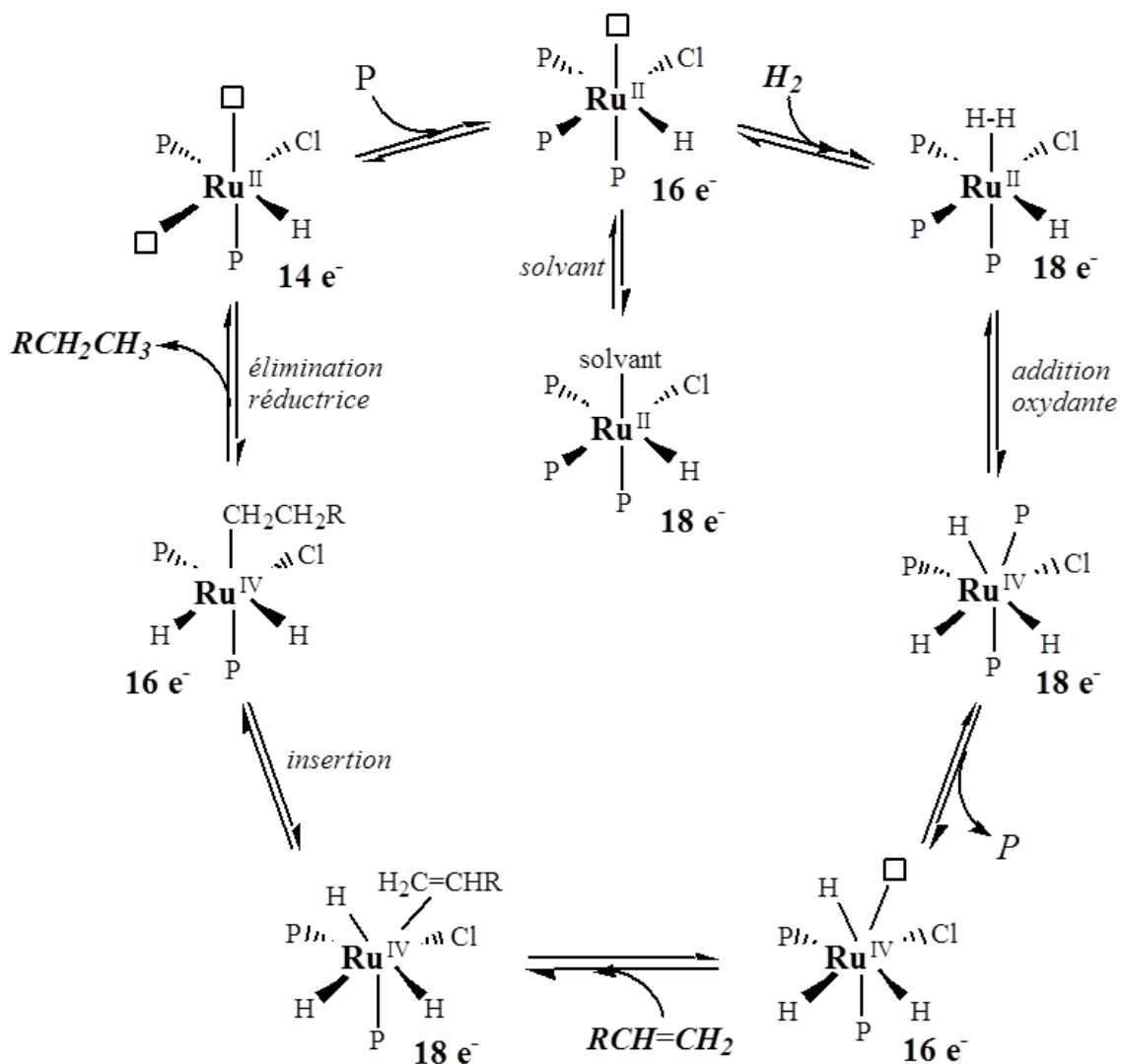


Figure I-26 : Cycle catalytique de l'hydrogénation d'un alcène  $RCH=CH_2$  en présence d'un catalyseur organométallique de ruthénium  $Ru(H)Cl(PPh_3)_3$ . On pourra remarquer que, le catalyseur ne réagissant pas avec une oléfine seule, son mode d'action ne consiste donc pas en la simple coordination puis l'insertion de l'oléfine au ruthénium (Figure I-27).

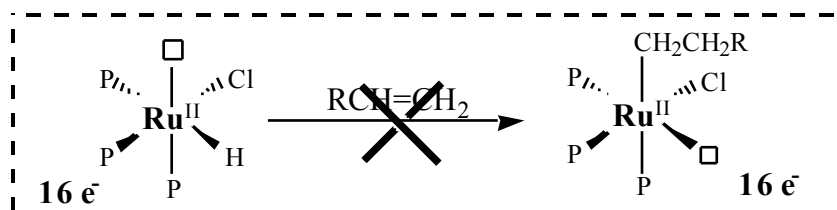


Figure I-27 : Coordination simple de l'alcène sur le complexe de ruthénium : mécanisme n'ayant pas lieu lors du cycle catalytique.



Grâce à des mesures de vitesses de réactions dans des séries d'expériences où la concentration d'un seul réactif varie, les auteurs ont calculé les constantes apparentes de réaction d'hydrogénation et déterminé l'ordre partiel de réaction pour chaque réactif mis en jeu : les insaturations C=C, le catalyseur, et l'hydrogène. Pour les catalyseurs cités plus haut, ces mesures ont montré la coexistence de deux mécanismes en compétition : le mécanisme « hybride path » où le catalyseur se lie à l'hydrogène moléculaire avant de se lier à la double liaison, et le mécanisme « unsaturate path » où le catalyseur se lie à la double liaison puis à l'hydrogène moléculaire. La Figure I-28 représente les deux mécanismes en compétition au cours de l'hydrogénation d'un polydiène en présence du catalyseur de Wilkinson.

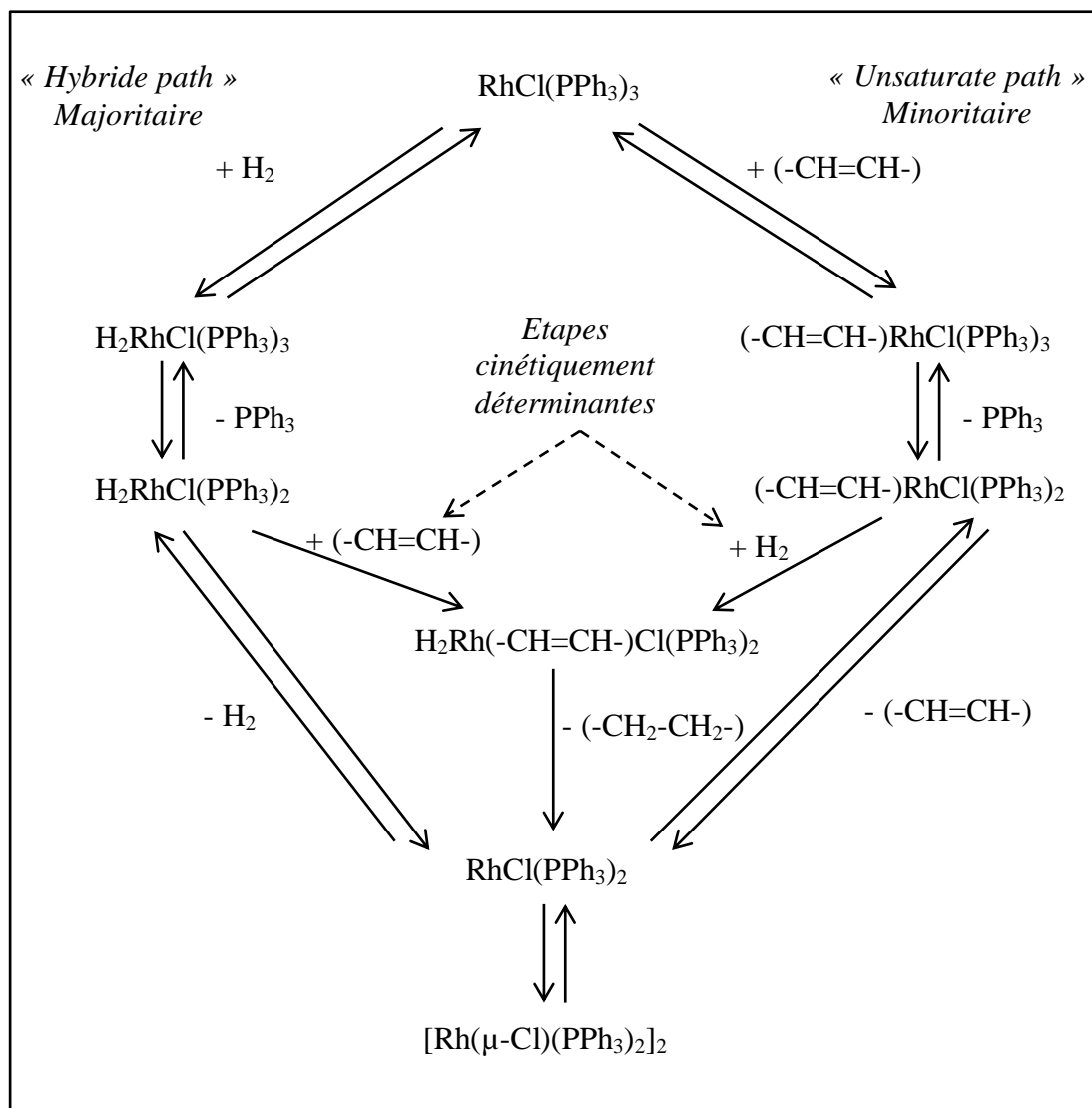


Figure I-28 : Mécanismes d'hydrogénation de polydiènes dans les conditions de catalyse homogène, en présence du catalyseur de Wilkinson  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ . En l'absence de ligand  $\text{PPh}_3$ , formation du dimère  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2$  [142].

Le mécanisme « hybride path » est, soit majoritaire [143], soit le seul à intervenir [138, 149] lors de l'hydrogénation des polydiènes avec les catalyseurs  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{py}(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$ ,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  et  $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PCy}_3)_2$ , respectivement.

L'influence sur la cinétique de réaction de l'ajout d'espèces réactives dans le milieu réactionnel a également été étudiée. D'une part, l'ajout d'un ligand (triphenylphosphine,  $\text{PPh}_3$ ) avec le catalyseur de Wilkinson [142], ou  $\text{PCy}_3$  avec le catalyseur  $\text{Ru}(\text{CH}=\text{C}(\text{Ph}))\text{Cl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$  [139]), ralentit la réaction. Deux explications ont été avancées pour expliquer ce résultat : 1) le ligand se lie par coordination à l'espèce active du catalyseur et entre ainsi en compétition avec les insaturations ; 2) il inhibe la dissociation du complexe métallique et du ligand. D'autre part, dans le cas du caoutchouc naturel [138], l'ajout d'un acide fort (acide para-toluènesulfonique : p-TSA) accélère la réaction d'hydrogénation. En effet, les impuretés de type amine ou amidon présentes dans le caoutchouc naturel, qui empoisonnent le catalyseur, sont neutralisées. Cependant, une quantité excessive d'acide sulfonique ralentit la réaction car l'acide en excès est engagé dans des réactions parasites ; notamment la réticulation du polymère.

Les valeurs de l'énergie d'activation, de l'enthalpie et de l'entropie des réactions d'hydrogénation, avec les catalyseurs cités plus haut, sont respectivement situées entre 50 et 125  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , entre 45 et 100  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , entre -200 et -8  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en fonction des conditions d'hydrogénation (solvant, présence de ligand ou d'acide).

- **Hydrogénation quantitative et régiosélective des polydiènes**

Les catalyseurs cités plus haut sont efficaces dans l'hydrogénation quantitative des polydiènes [138, 139, 142, 145, 149]. Ils permettent également l'hydrogénation régiosélective de copolymères à base de diènes : copolymère butadiène-styrène dibloc ou tribloc St-BD-St [143], caoutchouc naturel greffé avec du poly(méthacrylate de méthyle) [150, 152] ou du polystyrène [151], poly(butadiène-co-acrylonitrile) [144, 146, 148, 153-155]. La composante polystyrène, poly(méthacrylate de méthyle) ou poly(acrylonitrile) du copolymère n'est pas du tout modifiée à l'issue de la réaction, tandis que la composante butadiène est totalement hydrogénée.

Les propriétés thermiques du polymère sont améliorées par cette hydrogénation totale. En effet, les températures de début et de fin de dégradation,  $T_{id}$  et  $T_{max}$  respectivement, sont augmentées de 10 à 15 °C lorsque le taux d'hydrogénation vaut 30 % (caoutchouc naturel,  $T_{id} = 357$  °C) [138], et jusqu'à 80 °C après hydrogénation totale (caoutchouc naturel [149],

caoutchouc naturel greffé poly(méthacrylate de méthyle) [152]). En revanche, la température de transition vitreuse ( $\sim -65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) reste inchangée. Notons que, si l'hydrogénation est effectuée à une température trop élevée ( $\geq 130^{\circ}\text{C}$ ), la masse molaire moyenne en nombre du polymère est inférieure à celle du polymère initiale à cause de scissions de chaînes [152].

L'hydrogénation quantitative des polydiènes peut être effectuée à basse ou haute pression d'hydrogène. Les basses pressions ( $< 1\text{ bar}$ ) dans un réacteur sous alimentation continue en  $\text{H}_2$  (sous flux d'hydrogène) permettent les études cinétiques [142, 144], tandis que les hautes pressions ( $> 10\text{ bar}$ ) dans un réacteur autoclave permettent une hydrogénation totale rapide ( $< 10\text{ heures}$ ) [141, 147].

#### IV. Conclusion, orientation de l'étude

Dans les polyéthylènes soumis aux rayonnements ionisants, en atmosphère inerte et à température ambiante, il se forme majoritairement des réticulations et des *trans*-vinylènes. D'autres défauts minoritaires tels que les scissions de chaînes et des insaturations vinyles et *trans-trans*-diènes sont également formés. Parallèlement à la création de ces défauts macromoléculaires, une émission importante de  $\text{H}_2$  est observée. Le rendement radiochimique d'émission de  $\text{H}_2$  décroît lorsque la dose d'irradiation augmente. Sur la base des travaux antérieurs, tant théoriques qu'expérimentaux, l'hypothèse des transferts d'énergie vers ces défauts, qui se comportent alors comme des pièges, a été retenue pour expliquer la décroissance de l'émission de  $\text{H}_2$  avec l'augmentation de la dose. Par exemple, dans les polyéthylènes, T. Seguchi avait clairement montré que la décroissance de  $G_{\text{H}_2}$  ne pouvait absolument pas être due à l'épuisement du réservoir de  $\text{H}_2$ , et il a proposé un modèle basé sur la protection des méthylènes par les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  *trans*-vinylènes [3]. Son estimation de cet effet est hasardeuse car il n'a pas mesuré la concentration en doubles liaisons et simplement postulé un rapport constant par rapport à la quantité de  $\text{H}_2$  émis. La limitation des approches basées sur la seule étude des polyéthylènes irradiés est liée à l'existence d'autres défauts que les *trans*-vinylènes dans le PE irradié. Nous avons décidé d'appliquer une méthode différente, permettant de ne tenir compte que de la seule contribution des *trans*-vinylènes, à l'exclusion de tout autre défaut. Pour ce faire, des  $\text{C}=\text{C}$  *trans*-vinylènes seront insérées dans le squelette du polyéthylène, à des concentrations maîtrisées et contenues dans un large domaine. Cette synthèse permet également de s'affranchir de l'écueil généralement

rencontré dans l'étude des polyéthylènes, c'est-à-dire la présence de chaînes latérales contenant des groupements vinyles ou vinylidènes.

Parmi les défauts majoritaires dans le PE, nous avons choisi de spécifier l'action des C=C de type *trans*-vinylène.

Comme indiqué dans l'introduction de la section concernant l'obtention des polymères d'intérêt, l'insertion de doubles liaisons C=C *trans*-vinylènes peut se faire selon deux voies :

- La copolymérisation aléatoire d'éthylène et de butadiène ;
- La polymérisation *trans*-stéréospécifique de butadiène suivie de l'hydrogénation partielle des insaturations présentes dans le 1,4-*trans*-polybutadiène (PB).

Bien que la première voie de synthèse soit plus directe (une seule étape de synthèse), elle présente deux inconvénients majeurs : 1) l'insertion des unités 1,4-*trans* du monomère butadiène n'est pas spécifique et le taux d'unités 1,2 peut être très élevé, entraînant ainsi un nombre important de ramifications ; 2) les masses molaires moyennes en nombre  $\bar{M}_n$  sont faibles. La combinaison des  $\bar{M}_n$  faibles et des taux de 1,2 élevés conduit à des polymères ayant un nombre important de bouts de chaînes, rédhibitoires dans le cadre de cette étude. C'est pourquoi nous avons retenu la voie de synthèse en deux étapes : la polymérisation *trans*-stéréospécifique de butadiène suivie de l'hydrogénation partielle du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier.

Les complexes organométalliques à base de terres rares sont efficaces et stéréospécifiques pour la polymérisation contrôlée des diènes conjugués. Plusieurs systèmes catalytiques à base de terres rares permettent d'obtenir du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier. Malheureusement, il est difficile avec ces systèmes d'allier toutes les caractéristiques importantes pour notre étude : des polymères avec des taux d'insertion 1,4-*trans* très élevés (> 95 %), des indices *IP* bas (< 1,2), des taux de branchements faibles et des masses molaires moyennes en nombre assez élevées pour réduire l'influence des bouts de chaînes. Nous nous sommes donc orientés vers des systèmes catalytiques à base de trisborohydrure de néodyme ou de l'hémi-néodymocène correspondant. Ce dernier, précédemment utilisé avec succès par l'équipe de Pr. M. Visseaux pour la polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène conduit 1) à une polymérisation *trans*-stéréospécifique et contrôlée de l'isoprène, 2) à des polymères de masses molaires moyennes en nombre adaptées à la présente étude. Toutefois, la transposition des conditions de polymérisation *trans*-stéréospécifique, avec des catalyseurs

à base de terres rares, de l'isoprène vers le butadiène n'étant pas immédiate [124, 156, 157], l'obtention de 1,4-*trans*-polybutadiène a nécessité un travail important d'optimisation des conditions réactionnelles [158] (Annexe 6). Cette adaptation avait pour but d'obtenir une polymérisation *trans*-stéréospécifique et vivante du polybutadiène d'une part, et des polymères ayant des  $\bar{M}_n$  adaptées d'autre part.

Les polybutadiènes 1,4-*trans*-stéréoréguliers obtenus suite à cette synthèse seront hydrogénés, dans des conditions de catalyse homogène, en présence du catalyseur de Wilkinson.

Deux types de catalyseurs d'hydrogénation organométalliques permettent d'obtenir rapidement des polybutadiènes ou des polyisoprènes complètement hydrogénés dont la masse molaire moyenne en nombre n'est pas modifiée au cours de la réaction : des catalyseurs à base de ruthénium [139, 147], le catalyseur de Wilkinson  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  à base de rhodium [141, 142, 145]. Les deux catalyseurs à base de ruthénium sont  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  [147] et  $\text{Ru}(\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph}))\text{Cl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$  [139]. Les catalyseurs à base de ruthénium ont été écartés car, d'une part  $\text{Ru}(\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph}))\text{Cl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$  n'est pas commercialisé et doit donc être synthétisé avant l'hydrogénation, d'autre part  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  est très sensible aux traces d'oxygène et se désactive rapidement. Pour toutes ces raisons, le catalyseur de Wilkinson a été sélectionné pour mener à bien les hydrogénations du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier synthétisé au cours de la thèse. Sur la base de la procédure décrite par Doi *et al.* [141], la modulation du temps d'hydrogénation a permis de faire varier la concentration en C=C de type TV dans les polymères. Les polymères ainsi obtenus sont appelés dans la suite du document PEs.

Le comportement sous rayonnements ionisants de ces PEs sera étudié lors des irradiations avec des rayons gamma et des faisceaux d'électrons d'une part, et avec des faisceaux d'ions lourds rapides d'autre part. L'irradiation avec ces deux types de faisceaux permettra d'étudier l'effet du TEL sur la formation de défauts stables et sur l'apport des C=C *trans*-vinylènes dans la réduction de l'émission de  $\text{H}_2$  dans le PE irradié. En effet, les ions lourds induisent un dépôt d'énergie très important et spatialement hétérogène dans le matériau, à l'inverse des rayonnements gamma et des électrons qui conduisent à un dépôt d'énergie faible et spatialement homogène. Dès lors, les mécanismes de radiolyse et de transferts d'énergie peuvent être différents.

Au cours des irradiations, tant la création d'insaturations que l'émission d'hydrogène seront analysées. L'évolution de ces défauts en fonction de la dose d'irradiation sera également

étudiée. La comparaison des résultats obtenus à faible dose sur les PEs avec ceux obtenus sur le PE devrait permettre de déterminer l'apport des C=C *trans*-vinylènes dans la radio-stabilisation du PE, en termes d'émission d'hydrogène.

## Bibliographie

1. Partridge, R.H., *Excitation Energy Transfer in Alkanes. III. Radiation Chemistry of Alkane Polymers*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2501-2510.
2. Partridge, R.H., *Energy Transfer in Polymers*. The Radiation Chemistry of Macromolecules, 1972. **1**(3): p. 25-54.
3. Seguchi, T., *Mechanisms and kinetics of hydrogen yield from polymers by irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **185**(1-4): p. 43.
4. Ziegler, J.F., J.P. Biersack, and U. Littmark, *Transport of ions in matter - The stopping power and range of ions in solids*. Pergamon Press, New York, 1985.
5. Baró, J., et al., *PENELOPE: An algorithm for Monte Carlo simulation of the penetration and energy loss of electrons and positrons in matter*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1995. **100**(1): p. 31.
6. Hickel, B., *La radiolyse de l'eau*. Ecole "Comprendre et utiliser les irradiations", 24-30 mai 2000.
7. Clegg, D.W. and A.A. Collyer, *Irradiation effects on polymers*. Elsevier Applied Science, 1991.
8. Rullier-Albenque, F., *Vieillissement des polymères sous irradiation*. Note technique SESI n°126, 1993.
9. Balanzat, E. and S. Bouffard, *Basic phenomena of the particle-matter interaction*. Materials under irradiation, Solid State Phenomena, 1993. **30-31**: p. 7-74.
10. Bethe, B., Ann-Physik, 1930. **5**: p. 325.
11. Bethe, B. and J. Askin, *The Passage of Heavy Particle through Matter, "Passage of Radiation Through Matter Experimental"*. Nuclear Physics, 1953. **1**: p. 166-252.
12. Bethe, B. and R.W. Jackwin, Intermediate quantum mechanics, 1968: p. 302.
13. Lindhard, J., M. Scharff, and H.E. Schiott, *Range concept and heavy ion range*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 1963. **33**.
14. Firsov, O.B., Soviet Physics JETP, 1959. **9**: p. 1076.
15. Waligórski, M.P.R., R.N. Hamm, and R. Katz, *The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water*. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1986. **11**(6): p. 309.
16. Gervais, B., *Etude du dépôt d'énergie des ions lourds rapides dans les solides par simulation Monte-Carlo*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 1993.
17. Gervais, B. and S. Bouffard, *Simulation of the primary stage of the interaction of swift heavy ions with condensed matter*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1994. **88**(4): p. 355.

18. Balanzat, E., N. Betz, and S. Bouffard, *Swift heavy ion modification of polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1995. **105**(1-4): p. 46.
19. O'Donnell, J.H., *The effect of radiation on high-technology polymers*. American Chemical Society, 1989. **1**.
20. Gaté, C., *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 1997.
21. Charlesby, A., D. Libby, and M.G. Ormerod, *Radiation damage in polyethylene as studied by Electron Spin Resonance*. Proceedings of the Royal Society of London, Series A Mathematical and Physical Sciences, 1961. **262**: p. 207.
22. Johnson, D.R., W.Y. Wen, and M. Dole, *Radiation chemistry of polyethylene. XI. Alkyl radical decay and amorphous content*. Journal of Physical Chemistry, 1973. **77**: p. 2174.
23. Wen, W.Y., D.R. Johnson, and M. Dole, *Radiation chemistry of polyethylene. XII. Alkyl radical decay kinetics in single crystalline and extended-chain samples of linear polyethylene*. Macromolecules, 1974. **7**: p. 199.
24. Gvozdić, N. and M. Dole, *Alkyl free radical yields in the gamma-ray irradiation of polyethylene at 77 K*. Radiation Physics and Chemistry, 1980. **15**: p. 435.
25. Kang, H.Y., O. Saito, and M. Dole, *Journal of the American Chemical Society*, 1967. **89**: p. 1980.
26. Ungar, G., *Radiation Effects in polyethylene and n-alkanes*. Journal of Material Science, 1981. **16**: p. 2635-2656.
27. Guillet, J., *Polymer photophysics and photochemistry: an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules*. Cambridge University Press, 1985: p. 347.
28. Guillet, J., S.A.M. Hesp, and D. Takeuchi, *Radiation effects on polymers*. ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1991. **475**: p. 414.
29. Schnabel, W., *Polymer degradation: principles and practical applications*. 1981: p. 149.
30. Chang, Z. and J.A. LaVerne, *Hydrogen Production in the Heavy Ion Radiolysis of Polymers. I. Polyethylene, Polypropylene, Poly(methyl methacrylate), and Polystyrene*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(45): p. 10557.
31. Patel, G.N., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics edition*, 1975. **13**: p. 351-359.
32. Williams, T.F. and M. Dole, *Journal of the American Chemical Society*, 1959. **81**: p. 2919.
33. Ferry, M., *Comportement des verres cyclohexane/benzène et des copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants: transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements aliphatiques et aromatiques*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2008.
34. Mélot, M., *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et de molécules de cyclohexane isolées en matrice*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2003.
35. Manderkern, L., *Radiation chemistry of linear polyethylene*. The radiation chemistry of macromolecules. Vol. I, 1972: p. 287-334.
36. Picq, V., *L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation: effet du pouvoir d'arrêt électronique*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2000.
37. Lewis, M.B. and W.A. Coghlan, *Ion-track reaction-rate model for hydrogen production from polymers*. Journal of Nuclear Materials, 1996. **228**: p. 302.

38. Calcagno, L., G. Compagnini, and G. Foti, *Structural modification of polymers films by ion irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1992. **65**: p. 413.
39. Venkatesan, T., et al., *Ion beam modification of insulators*. Elsevier, 1987: p. 301.
40. Dole, M. and G.G.A. Bohm, *The ultraviolet and infrared spectra of free radical in irradiated polyethylene*. Advances in Chemistry Series, 1968. **82**: p. 525.
41. Dole, M., D.C. Milner, and T.F. Williams, *Irradiation of Polyethylene. II. Kinetics of Unsaturation Effects*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**: p. 1580-1588.
42. Lawton, E.J., W.T. Grubb, and J.S. Balwit, *A SOLID STATE POLYMERIZATION INITIATED BY HIGH-ENERGY ELECTRONS*. Journal of Polymer Science, 1956. **19**(93): p. 455-458.
43. Lyons, B.J. and M.A. Crook, *Role of unsaturation in the radiation chemistry of polymers. I. Polyethylene*. Transactions of the Faraday Society, 1963. **29**: p. 2334.
44. Pearson, R.W., *Mechanism of the radiation crosslinking of polyethylene*. Journal of Polymer Science, 1957. **25**: p. 189.
45. Collison, E., F.S. Dainton, and D.C. Walker, *Radiation chemistry of n-hexadecene-1*. Transactions of the Faraday Society, 1961. **57**: p. 1732.
46. Raymonda, J.W. and W.T. Simpson, *Journal of Chemical Physics*, 1967. **47**: p. 430.
47. Zhang, G. and J.K. Thomas, *Energy transfer via ionic processes in polymer films irradiated by 0.4 MeV electrons*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**: p. 11438-11455.
48. Bierman, A., *Journal of Chemical Physics*, 1970. **52**: p. 4987.
49. Inokuti, M., *Journal of Chemical Physics*, 1963. **38**: p. 2999.
50. Merrifield, R.E., *Journal of Chemical Physics*, 1963. **38**: p. 920.
51. Partridge, R.H., *Bond Exciton Model of Alkenes and Diene Polymers*. International Journal of Quantum Chemistry, 1972. **6**: p. 167-179.
52. Basheer, B. and M. Dole, *Journal of Applied Polymer Science. Part B-Polymer Physics Edition*, 1984. **22**: p. 1313-1329.
53. Gardner, J.B. and B.G. Harper, *Journal of Applied Polymer Science*, 1965. **9**: p. 1585.
54. Soebianto, Y.S., et al., *Polymer International*, 1999. **48**: p. 1010-1015.
55. Tabuse, S., et al., *Radiation Physics and Chemistry*, 2001. **62**: p. 179-187.
56. Wündrich, K., *Journal of Polymer Science, Polymer Physics edition*, 1974. **12**: p. 201-212.
57. Ngono-Ravache, Y., S. Bouffard, and E. Balanzat, *Simulation de la radiolyse alpha de polymères dans le cadre de CSD: émission de H2. Evolution aux fortes doses et influence de la température d'irradiation*. 2005.
58. Dannoux, A., *Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique. Application à un polyuréthane*. thèse Université d'Orsay, 2007.
59. Grigoriev, E.I. and L.I. Trakhtenberg, *Radiation-Chemical Processes in Solid Phase. Theory and Application*. 1996.
60. Partridge, R.H., *Excitation Energy Transfer in Alkanes. II. Experimental Demonstration*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2491-2500.
61. Partridge, R.H., *Excitation Energy Transfer in Alkanes I. Exciton Model*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2485-2490.
62. Bouquerel, A., *Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des effets d'irradiation sur le polyéthylène*. Stage DEA Sciences des Matériaux, 1994.
63. Arlman, E.J., *J. Catal.*, 1964. **3**: p. 89.
64. Arlman, E.J., *J. Catal.*, 1966. **5**: p. 1966.



65. Arlman, E.J. and P. Cossee, *J. Catal.*, 1964. **3**: p. 99.
66. Cossee, P., *The Mechanism of Ziegler-Natta Catalyst. The Stereochemistry of Macromolecules*, 1967. **1**(Chap. 3).
67. Cossee, P., *J. Catal.*, 1964. **3**: p. 80.
68. Mercier, J.-P. and E. Maréchal, *Chimie des Polymères. Traité des Matériaux*, 1996. **13**.
69. Barbotin, F., et al., *First Synthesis of Poly(ethene-co-1,3-butadiene) with Neodymocene Catalysts*. *Macromolecules*, 2000. **33**(23): p. 8521.
70. Llauro, M.F., et al., *Investigation of Ethylene/Butadiene Copolymers Microstructure by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR*. *Macromolecules*, 2001. **34**(18): p. 6304.
71. Capacchione, C., A. Avagliano, and A. Proto, *Ethylene-<sup>1</sup>Butadiene Copolymerization Promoted by Titanium Complex Containing a Tetradentate [OSSO]-Type Bis(phenolato) Ligand*. *Macromolecules*, 2008. **41**(13): p. 4573.
72. Friebe, L., L. Nuyken, and W. Obrecht, *Advances in Polymer Science*, 2006. **204**: p. 1-154.
73. Ricci, G., et al., *Well-defined transition metal complexes with phosphorus and nitrogen ligands for 1,3-dienes polymerization*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010. **254**(5-6): p. 661.
74. Thiele, S.K.-H. and D.R. Wilson, *Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, 2003. **C43**: p. 581-628.
75. Ai, P., et al., *Polymerization of 1,3-butadiene catalyzed by cobalt(II) and nickel(II) complexes bearing imino- or amino-pyridyl alcohol ligands in combination with ethylaluminum sesquichloride*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012. **705**(0): p. 51.
76. Porri, L. and A. Giamusso, *Conjugated Diene Polymerization - Part II*. *Comprehensive Polymer Science*, 1989. **4**: p. 53-108.
77. Porri, L., A. Giarrusso, and G. Ricci, *Recent views on the mechanism of diolefin polymerization with transition metal initiator systems*. *Progress in Polymer Science*, 1991. **16**(2-3): p. 405.
78. Taube, R. and G. Sylvester, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes*. 2002: p. 285-315.
79. Zhang, Z., et al., *Structure and Bonding*, 2010. **137**: p. 49-108.
80. Boochathum, P. and S. Chiewnawin, *Vulcanization of cis- and trans-polyisoprene and their blends: crystallization characteristics and properties*. *European Polymer Journal*, 2001. **37**(3): p. 429.
81. He, A., et al., *Synthesis of a high-trans 1,4-butadiene/isoprene copolymers with supported titanium catalysts*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **89**(7): p. 1800.
82. Hsu, W.L. and A.F. Halasa, *U. S. Pat. Appl. Publ.*, 2002.
83. Quintavalla, S.J. and S.H. Johnson, *Rub. Chem. Tech.*, 2004. **77**: p. 972-981.
84. Song, J.S. and B.C. Huang, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **82**: p. 81-89.
85. Cooper, W., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1970. **9**: p. 457.
86. Furukawa, J., *Stereoregular and Sequence - Regular Polymerization of Butadiene*. *Accounts of Chemical Research*, 1980. **13**(1): p. 1-6.
87. Furukawa, J., *Mechanism of Diene Polymerization*. *Pure and Applied Chemistry*, 1975. **42**: p. 495-508.
88. Monakov, Y.B. and I.R. Mullagaliev, *Russian Chemical Bulletin International Edition*, 2004. **53**: p. 1-9.
89. Osakada, K. and D. Takeuchi, *Advances in Polymer Science*, 2004. **171**: p. 137-194.
90. Van Amerongen, G.J., *Adv. Chem. Ser.*, 1966. **52**: p. 136.
91. Hsieh, H.L. and H.C. Yeh, *Rub. Chem. Tech.*, 1985. **58**: p. 117-145.

92. Oehme, A., U. Gebauer, and K. Gehrke, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1997. **50**: p. 82.
93. Oehme, A., et al., *Copolymerization of 1,3-butadiene and styrene with a neodymium catalyst*. *Macromolecular Rapid Communications*, 1995. **16**(8): p. 563.
94. Oehme, A., et al., *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996. **235**: p. 121.
95. Wilson, D.J., *Polymer International*, 1996. **39**: p. 235-242.
96. Cai, Z., et al., *Synthesis of Regioblock Polybutadiene with CoCl<sub>2</sub>-Based Catalyst via Reversible Coordination of Lewis Base*. *Macromolecules*, 2009. **42**(20): p. 7642.
97. Endo, K. and N. Hatakeyama, *Stereospecific and molecular weight-controlled polymerization of 1,3-butadiene with Co(acac)<sub>3</sub>-MAO catalyst*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001. **39**(16): p. 2793.
98. Kwag, G., C. Bae, and S. Kim, *Study of activation process and active site of co-based catalyst for 1, 3-butadiene polymerization using X-ray absorption spectroscopy and DFT calculations*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **113**(4): p. 2186.
99. Leone, G., et al., *Designed organo-layered silicates as nanoreactors for 1,3-butadiene stereospecific polymerization toward rubber nanocomposites synthesis*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010. **48**(20): p. 4473.
100. Nath, D.C.D., T. Shiono, and T. Ikeda, *Effects of halogen ligands on 1,3-butadiene polymerization with cobalt dihalides and methylaluminoxane*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002. **203**(9): p. 1171.
101. Nath, D.C.D., T. Shiono, and T. Ikeda, *Copolymerization of 1,3-butadiene and isoprene with cobalt dichloride/methylaluminoxane in the presence of triphenylphosphine*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002. **40**(17): p. 3086.
102. Nath, D.C.D., T. Shiono, and T. Ikeda, *cis-Specific Living Polymerization of 1,3-Butadiene with CoCl<sub>2</sub> and Methylaluminoxane*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002. **203**(4): p. 756.
103. Nath, D.C.D., T. Shiono, and T. Ikeda, *Additive Effect of Triphenylphosphine on the Living Polymerization of 1,3-Butadiene with a Cobalt Dichloride-Methylaluminoxane Catalytic System*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003. **204**(16): p. 2017.
104. Schroder, K. and K. Gehrke, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 1992. **13**: p. 571.
105. Bonnet, F., M. Visseaux, and D. Barbier-Baudry, *New divalent samarocenes for butadiene polymerisation: influence of the steric effect and the electron density on the catalytic activity*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004. **689**(1): p. 264.
106. Ikeda, H., et al., *Ethylene Polymerizations with Alkyl-, Disilylamino- and Cyclopentadienylchromium/MMAO Initiators*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001. **202**(9): p. 1806.
107. Kaita, S., Z. Hou, and Y. Wakatsuki, *Stereospecific Polymerization of 1,3-Butadiene with Samarocene-Based Catalysts I*. *Macromolecules*, 1999. **32**(26): p. 9078.
108. Natta, G., L. Porri, and A. Carbonaro, *Atti Accad Nazl Lincei, Rend, Classe Sci Fis Mat e Nat*, 1961. **31**: p. 189-196.
109. Natta, G., L. Porri, and S. Mazzei, *Chim. Ind. (Milan)*, 1959. **41**: p. 116-122.
110. Natta, G., L. Porri, and S. Mazzei, *Chemical Abstracts*, 1959. **53**: p. 86803.
111. Cucinella, S., et al., *Journal of Macromolecular Science and Chemistry (A) Chemistry*, 1970. **4**: p. 1549-1561.
112. Milione, S., et al., *Stereoselective Polymerization of Conjugated Dienes and Styrene-Butadiene Copolymerization Promoted by Octahedral Titanium Catalyst*. *Macromolecules*, 2007. **40**(16): p. 5638.

113. Colamarco, E., et al., *Homo- and Copolymerization of Butadiene Catalyzed by an Bis(imino)pyridyl Vanadium Complex*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004. **25**(2): p. 450.
114. Ricci, G., et al., *Butadiene–isoprene copolymerization with V(acac)<sub>3</sub>-MAO. Crystalline and amorphous trans-1,4 copolymers*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(20): p. 4635.
115. Suarez, P.A.Z., et al., *Polymer Bulletin*, 1998. **41**: p. 175-182.
116. Rinehart, R.E., et al., *THE PREPARATION OF trans 1,4-POLYBUTADIENE BY RHODIUM SALTS IN SOLUTION*. *Journal of the American Chemical Society*, 1961. **83**(23): p. 4864.
117. Gong, D., et al., *Metal dependent control of cis-/trans-1,4 regioselectivity in 1,3-butadiene polymerization catalyzed by transition metal complexes supported by 2,6-bis[1-(iminophenyl)ethyl]pyridine*. *Polymer*, 2009. **50**(26): p. 6259.
118. Taube, R., et al., XLVIII. *Synthese und struktur der ersten neutralen Tris(allyl)lanthanoid-komplexe La(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · 1,5 Dioxan und Nd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · Dioxan und ihre Eignung als “single site” -Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1996. **513**(1-2): p. 49.
119. Taube, R., S. Maiwald, and J. Sieler, XLVII. *Darstellung und Charakterisierung einiger anionischer Allylneodym(III)-Komplexe als Katalysatoren für die stereospezifische Butadienpolymerisation: Li[Nd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] · 1,5Dioxan, Li[Nd(π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] · 2Dioxan und Li[Nd(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] · 3Dimethylglykoether*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1996. **513**(1-2): p. 37.
120. Gromada, J.r.m., et al., *Neodymium alk(aryl)oxides-dialkylmagnesium systems for butadiene polymerization and copolymerization with styrene and glycidyl methacrylate*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003. **683**(1): p. 44.
121. Robert, D., T.P. Spaniol, and J. Okuda, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008: p. 2801-2809.
122. Liu, D. and D. Cui, *Highly trans-1,4 selective (co-)polymerization of butadiene and isoprene with quinolyl anilido rare earth metal bis(alkyl) precursors*. *Dalton Transactions*, 2011. **40**(30): p. 7755.
123. Wang, D., et al., *Thiophene-NPN Ligand Supported Rare-Earth Metal Bis(alkyl) Complexes. Synthesis and Catalysis toward Highly trans-1,4 Selective Polymerization of Butadiene*. *Organometallics*, 2008. **27**(24): p. 6531.
124. Nakayama, Y., et al., *Polymer International*, 2011. **60**: p. 692-697.
125. Gong, D., et al., *Highly trans-1,4 selective polymerization of 1,3-butadiene initiated by iron(III) bis(imino)pyridyl complexes*. *Inorganica Chimica Acta*, 2011. **373**(1): p. 47.
126. Visseaux, M. and F. Bonnet, *Borohydride complexes of rare earths, and their applications in various organic transformations*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011. **255**(3-4): p. 374.
127. Wu, G., W. Sun, and Z. Shen, *Facile one-pot synthesis of end-capped poly(ε-caprolactone)s by in situ initiators from carbonyl compounds and lanthanide borohydrides*. *Reactive and Functional Polymers*, 2008. **68**(3): p. 822.
128. Palard, I., A. Soum, and S.M. Guillaume, *Rare Earth Metal Tris(borohydride) Complexes as Initiators for ε-Caprolactone Polymerization: General Features and IR Investigations of the Process*. *Macromolecules*, 2005. **38**(16): p. 6888.
129. Guillaume, S.M., M. Schappacher, and A. Soum, *Polymerization of ε-Caprolactone Initiated by Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>: Synthesis of Hydroxytelechelic Poly(ε-caprolactone)*. *Macromolecules*, 2002. **36**(1): p. 54.
130. Mirsaidov, U., T.G. Rotenberg, and T.N. Dymova, *Chemical Abstracts*, 1976. **85**: p. 136374.

131. Bonnet, F., et al., *Stereospecific Polymerization of Isoprene with  $Nd(BH_4)_3(THF)_3/MgBu_2$  as Catalyst*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004. **25**(8): p. 873.
132. Bonnet, F., et al., *Tuning the catalytic properties of rare earth borohydrides for the polymerisation of isoprene*. *Dalton Transactions*, 2013. **42**(3): p. 790.
133. Terrier, M., et al., *Controlled trans-stereospecific polymerization of isoprene with lanthanide(III) borohydride/dialkylmagnesium systems: The improvement of the activity and selectivity, kinetic studies, and mechanistic aspects*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(12): p. 2400.
134. Cendrowski-Guillaume, S.M., et al., *Lanthanide Borohydrides as Precursors to Organometallic Compounds. Mono(cyclooctatetraenyl) Neodymium Complexes*. *Organometallics*, 2000. **19**(26): p. 5654.
135. Mirsaidov, U., I.B. Shaimuradov, and M. Khikmatov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1986. **31**: p. 753.
136. Bonnet, F., et al., *Highly trans-Stereospecific Isoprene Polymerization by Neodymium Borohydrido Catalysts*. *Macromolecules*, 2005. **38**(8): p. 3162.
137. Valente, A., et al., *Rare earths/main group metal alkyls catalytic systems for the 1,4-trans stereoselective coordinative chain transfer polymerization of isoprene*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010. **48**(21): p. 4640.
138. Mahittikul, A., P. Prasassarakich, and G.L. Rempel, *Hydrogenation of Natural Rubber Latex in the Presence of  $OsHCl(CO)(O_2)(PCy_3)_2$* . *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **100**: p. 640-655.
139. Tangthongkul, R., et al., *Hydrogenation of cis-1,4-Polyisoprene Catalyzed by  $Ru(CH=CH(Ph))Cl(CO)(PCy_3)_2$* . *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **91**: p. 3259-3273.
140. Ciolino, A., et al., *Synthesis and characterization of model diblock copolymers of poly(dimethylsiloxane) with poly(1,4-butadiene) or poly(ethylene)*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006. **44**(5): p. 1579.
141. Doi, Y., et al., *Hydrogenation of polybutadienes. Microstructure and thermal properties of hydrogenated polybutadienes*. *Macromolecules*, 1986. **19**(9): p. 2409.
142. Guo, X. and G.L. Rempel, *Catalytic hydrogenation of diene polymers: Part I. Kinetic analysis and mechanistic studies on the hydrogenation of polybutadiene polymers in the presence of  $RhCl(PPh_3)_3$* . *Journal of Molecular Catalysis*, 1990. **63**(3): p. 279.
143. Guo, X., P.J. Scott, and G.L. Rempel, *Catalytic hydrogenation of diene polymers: Part II. Kinetic analysis and mechanistic studies on the hydrogenation of styrene-butadiene copolymers in the presence of  $RhCl(PPh_3)_3$* . *Journal of Molecular Catalysis*, 1992. **72**(2): p. 193.
144. Mohammadi, N.A. and G.L. Rempel, *Homogeneous selective catalytic hydrogenation of  $C=C$  in acrylonitrile-butadiene copolymer*. *Macromolecules*, 1987. **20**(10): p. 2362.
145. Mohammadi, N.A. and G.L. Rempel, *Homogeneous catalytic hydrogenation of polybutadiene*. *Journal of Molecular Catalysis*, 1989. **50**(3): p. 259.
146. Mao, T.-F. and G.L. Rempel, *Catalytic hydrogenation of nitrile-butadiene copolymers by cationic rhodium complexes*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998. **135**(2): p. 121.
147. Rao, P.V.C., V.K. Upadhyay, and S.M. Pillai, *Hydrogenation of polybutadienes catalyzed by  $RuCl_2(PPh_3)_3$  and a structural study*. *European Polymer Journal*, 2001. **37**(6): p. 1159.
148. Martin, P., N.T. McManus, and G.L. Rempel, *A detailed study of the hydrogenation of nitrile-butadiene rubber and other substrates catalyzed by  $Ru(II)$  complexes*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997. **126**(2-3): p. 115.

149. Hinchiranan, N., et al., *Hydrogenation of synthetic cis-1,4-polyisoprene and natural rubber catalyzed by [Ir(COD)py(PCy<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub>*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(5): p. 4219.
150. Kongparakul, S., P. Prasassarakich, and G.L. Rempel, *Effect of grafted methyl methacrylate on the catalytic hydrogenation of natural rubber*. European Polymer Journal, 2008. **44**(6): p. 1915.
151. Kongparakul, S., P. Prasassarakich, and G.L. Rempel, *Catalytic hydrogenation of styrene-g-natural rubber (ST-g-NR) in the presence of OsHCl(CO)(O<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. European Polymer Journal, 2009. **45**(8): p. 2358.
152. Kongparakul, S., P. Prasassarakich, and G.L. Rempel, *Catalytic hydrogenation of methyl methacrylate-g-natural rubber (MMA-g-NR) in the presence of OsHCl(CO)(O<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. Applied Catalysis A: General, 2008. **344**(1-2): p. 88.
153. Mao, T.-F. and G.L. Rempel, *Catalytic hydrogenation of acrylonitrile-butadiene copolymers by a series of osmium complexes*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. **153**(1-2): p. 63.
154. Parent, J.S., N.T. McManus, and G.L. Rempel, *Selectivity of the OsHCl(CO)(O<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Catalyzed Hydrogenation of Nitrile-Butadiene Rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **79**: p. 1618-1626.
155. Parent, J.S., N.T. McManus, and G.L. Rempel, *OsHCl(CO)(O<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Catalyzed Hydrogenation of Acrylonitrile-Butadiene Copolymers*. Industrial and Engineering Chemical Research, 1998. **37**: p. 4253-4261.
156. Nakayama, Y., et al., *Stereospecific Polymerizations of Conjugated Dienes by Single Site Iron Complexes Having Chelating N,N,N-Donor Ligands*. Macromolecules, 2003. **36**(21): p. 7953.
157. Rong, W., et al., *Rare-Earth-Metal Complexes Bearing Phosphazene Ancillary Ligands: Structures and Catalysis toward Highly Trans-1,4-Selective (Co)Polymerizations of Conjugated Dienes*. Organometallics, 2013. **32**(5): p. 1166.
158. Ventura, A., et al., *Trans-stereospecific polymerization of butadiene and random copolymerization with styrene using borohydrido neodymium/magnesium dialkyl catalyst*. European Polymer Journal, 2013.

## II. Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux d'analyse et d'irradiation

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi, pour une étude complète de l'influence des insaturations de type *trans*-vinylène (TV) sur l'émission de H<sub>2</sub>, de recourir à la synthèse des polymères d'intérêt. Ce choix a été guidé par la nécessité de maîtriser la microstructure et la composition chimique des échantillons étudiés.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés avant irradiation. Plusieurs techniques d'analyse ont ainsi été mises en œuvre.

Deux types de rayonnements ionisants ont été utilisés dans l'étude du comportement des PEs sous rayonnements, d'une part des faisceaux d'électrons de 1 MeV et des rayonnements gamma, et d'autre part des faisceaux d'ions lourds dont les caractéristiques seront présentées plus loin. Le but est d'étudier l'influence du dépôt d'énergie (TEL) sur les phénomènes de transfert d'énergie vers les C=C de type TV.

Le comportement des PEs sous rayonnements ionisants a été suivi par 1) l'analyse des gaz émis et 2) l'analyse des défauts créés dans les chaînes de polymère. Ces analyses ont été effectuées hors-ligne (*ex situ*) pour les irradiations avec des faisceaux gamma, et en ligne (*in situ*) pour les irradiations avec les faisceaux d'électrons et les faisceaux d'ions lourds. Les analyses *in situ*, dans des dispositifs expérimentaux dédiés, évitent d'exposer les échantillons à l'air et permettent l'utilisation d'un unique échantillon sur un domaine de doses étendu. Deux dispositifs expérimentaux préexistants au CIMAP ont été utilisés : le dispositif CESIR et le dispositif CIGALE.

Ce chapitre a pour but de présenter d'une part les techniques et dispositifs expérimentaux d'analyse, et d'autre part les méthodes de mise en forme et les conditions d'irradiation des polymères.

La première partie de ce chapitre décrit les techniques d'analyse *ex situ* des polymères et des gaz qu'ils émettent sous irradiation, ainsi que les dispositifs d'analyse en ligne (*in situ*). La deuxième partie détaille les techniques de préparation de films de polymères pour les expériences d'irradiation, ainsi que la méthode utilisée pour déterminer les épaisseurs. La troisième partie présente les sources de rayonnements ionisants de faibles TEL et de forts TEL utilisées au cours de la thèse.

## **I. Techniques et dispositifs expérimentaux**

Dans cette partie seront présentées les différentes techniques d'analyse des matériaux et des gaz, mobilisées pour caractériser les polymères synthétisés et pour suivre leurs modifications sous rayonnements ionisants. Dans un premier temps seront décrites les techniques de caractérisation *ex situ* des matériaux avant et après irradiation, ainsi que les techniques d'analyse des gaz de radiolyse. Dans un second temps, seront présentés les deux montages expérimentaux permettant de mesurer *in situ* les modifications des PEs et leur comportement en termes d'émission gazeuse.

### **1. Techniques de caractérisation des matériaux**

Dans cette section, nous présenterons tour à tour les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux irradiés ou non. La microstructure et la composition chimique du polybutadiène à différents niveaux d'hydrogénation ont été analysées par le biais des spectroscopies RMN et IRTF. Le recours à la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a permis d'accéder à la distribution en masse des chaînes dans les échantillons de polybutadiène synthétisés. Les polymères étudiés sont semi-cristallins. Les taux de cristallinité, les températures de fusion et les températures de dégradation ont été obtenues par DSC et ATG (analyse thermogravimétrique). La dernière partie de cette section détaille le fonctionnement des deux spectromètres de masse ayant servi à la quantification de l'hydrogène émis au cours de l'irradiation.

#### **a) La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)**

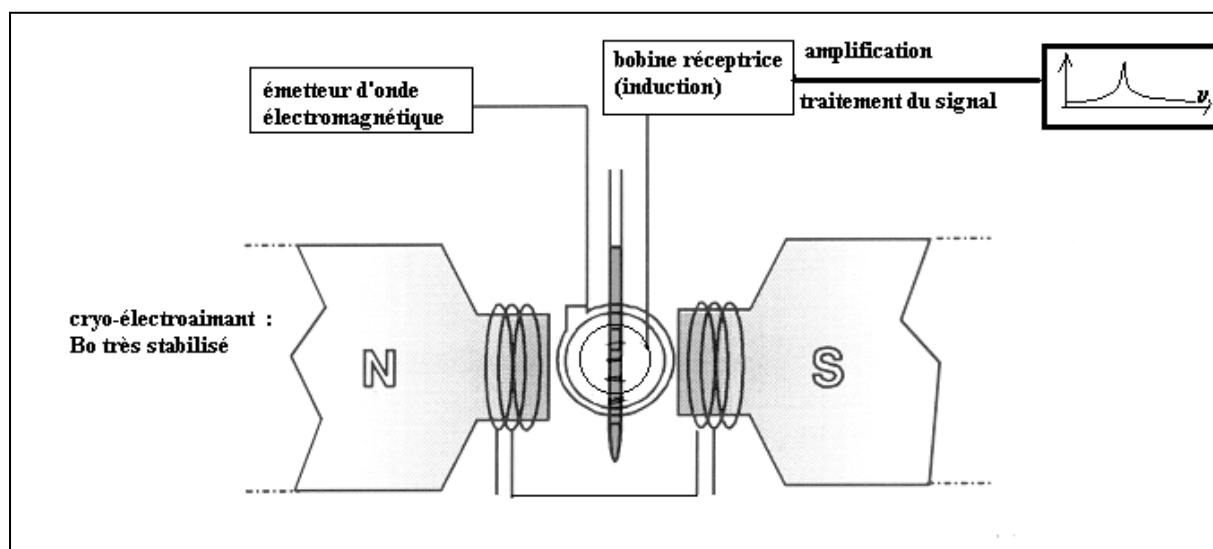
La spectroscopie RMN en solution a été utilisée pour déterminer la microstructure (% *trans* / % *cis* / % 1,2) des échantillons de polybutadiène. Elle a également permis de quantifier, lorsqu'elle était suffisamment élevée, la concentration en C=C après hydrogénation partielle du polybutadiène.

##### **i. Principe**

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est basée sur le suivi, dans un champ magnétique externe,  $\vec{B}_0$ , de l'évolution du moment magnétique d'un noyau dévié de sa position d'équilibre par l'application d'un champ radiofréquence  $\vec{B}_1$ . Ce dernier est accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

Tous les spectromètres RMN possèdent une structure comparable : un aimant muni d'un circuit de refroidissement ou un cryo-aimant si le champ magnétique appliqué est supérieur à

2 Tesla, d'un émetteur-récepteur de radiofréquences et d'une bobine réceptrice ; comme illustré sur la *Figure II-1*. En pratique, la superposition d'un champ faible oscillant,  $\vec{B}_1$ , au champ fixe intense,  $\vec{B}_0$ , provoque la résonance des noyaux. Le champ  $\vec{B}_1$  est apporté par un solénoïde parcouru par un courant alternatif et lorsqu'il est arrêté, le système revient progressivement à son état d'équilibre en présence du champ initial,  $\vec{B}_0$ . Le signal correspondant à ce retour à l'équilibre est alors enregistré.



*Figure II-1 : Schéma de l'appareillage RMN.*

Pour qu'un noyau soit observable par cette technique, son moment magnétique intrinsèque,  $I$ , et donc son spin,  $S$ , doit être non nul. L'existence d'un moment cinétique intrinsèque de spin,  $\vec{S}$ , induit l'existence d'un moment magnétique intrinsèque, qui lui est lié par le biais du rapport gyromagnétique  $\gamma$  :  $\vec{I} = \gamma * \vec{S}$ . Le Tableau II-1 donne les caractéristiques de quelques noyaux de spin non nul.



Noyaux	Abondance (%)	Spin $S$	$\gamma$ (rad.s <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup> )
<sup>1</sup> H	99,98	$\frac{1}{2}$	26,8
<sup>13</sup> C	1,108	$\frac{1}{2}$	6,7
<sup>17</sup> O	0,037	$\frac{5}{2}$	-3,6
<sup>19</sup> F	100	$\frac{1}{2}$	25,2
<sup>27</sup> Al	100	$\frac{5}{2}$	7,0
<sup>29</sup> Si	4,7	$\frac{1}{2}$	-5,3
<sup>31</sup> P	100	$\frac{1}{2}$	10,8

Tableau II-1 : Quelques noyaux observables par spectroscopie RMN et leurs caractéristiques.

En l'absence de champ magnétique extérieur, les spins nucléaires sont à l'état fondamental et orientés aléatoirement. En présence d'un champ magnétique extérieur continu vertical,  $\vec{B}_0$ , les noyaux adoptent un nombre fini d'états de spin égal à  $2.I + 1$  : c'est l'effet Zeeman. Chaque état de spin correspond à un nombre quantique magnétique,  $m$ , et à une énergie magnétique associée,  $E_m$ , reliée à  $B_0$  selon l'équation (II-1), où  $h$  est la constante de Planck ( $6,63.10^{-34}$  J.s) :

$$E_m = \frac{-\gamma * h * B_0 * m}{2 * \pi} \quad (\text{II-1})$$

Pour un noyau donné, le vecteur moment magnétique,  $\vec{I}$ , tourne autour d'un axe dirigé suivant la direction de  $\vec{B}_0$  avec une pulsation  $\omega_0$ . La pulsation de cette rotation, appelée pulsation de Larmor, est reliée au rapport gyromagnétique,  $\gamma$ , du noyau concerné et au champ magnétique extérieur vertical,  $\vec{B}_0$ , appliqué selon l'équation (II-2) :

$$\omega_0 = -\gamma * B_0 \quad (\text{II-2})$$

L'application d'un second champ magnétique,  $\vec{B}_1$ , de radiofréquence  $\omega_1$  variable, orienté selon un angle  $\alpha$  choisi entre  $30^\circ$  et  $90^\circ$  par rapport à  $\vec{B}_0$ , oriente les spins nucléaires selon ce même angle lorsque la condition de résonance est acquise. Les noyaux entrent en résonance lorsque la pulsation  $\omega_1$  du champ  $\vec{B}_1$  est égale à la pulsation de Larmor,  $\omega_i$ , de ces noyaux. Pour des noyaux de même nature, cette pulsation dépend de leur environnement électronique, et donc de leur environnement chimique. Le champ  $\vec{B}_1$  est donc appliqué avec des fréquences croissantes, de façon à atteindre la résonance de chaque noyau de l'échantillon analysé.

L'application du champ  $\vec{B}_1$  dans des conditions de résonance entraîne le passage des noyaux d'un état énergétiquement favorable vers un état moins favorable. L'arrêt du champ radiofréquence conduit donc à leur retour à l'équilibre : c'est le phénomène de relaxation. Le temps caractéristique de relaxation dépend de la nature du noyau et de son environnement électronique.

Après l'application de  $\vec{B}_1$  pendant une durée de quelques microsecondes, appelée impulsion, les noyaux excités relaxent : ils reviennent à leur position d'équilibre en oscillant autour de l'axe  $\vec{I}$ . La précession des noyaux autour de leurs axes  $\vec{I}$  crée un champ électromagnétique local capté par les bobines du spectromètre, placées sur l'axe de basculement de  $\vec{B}_1$ . La projection de l'aimantation d'un noyau sur l'axe vertical ( $Oz$ ),  $I_z$ , augmente en fonction du temps selon une loi exponentielle [1] :

$$I_z(t) = I_z^0 + \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) * (I_z^\infty - I_z^0) \quad (\text{II-3})$$

avec  $I_z^0 = I * \cos(\alpha)$

Dans cette équation,  $I_z^0$  est la composante selon ( $Oz$ ) de l'aimantation à la fin de l'impulsion (à  $t = 0$ ) ;  $I_z^\infty$  est la composante selon ( $Oz$ ) de l'aimantation lorsque  $t \rightarrow +\infty$  ;  $\alpha$  est l'angle d'impulsion radiofréquence ;  $T_1$  est le temps caractéristique de la relaxation spin-réseau, ou temps de relaxation longitudinal. Il dépend de l'environnement électronique et donc chimique du noyau. Le graphe de la Figure II-2 montre l'évolution du retour d'aimantation  $\frac{I_z(t)}{I_z^\infty}$ , en fonction du temps dans le cas où  $T_1 = 5$  s (valeur typique pour les protons), pour deux angles d'impulsion,  $\alpha$ , différents.

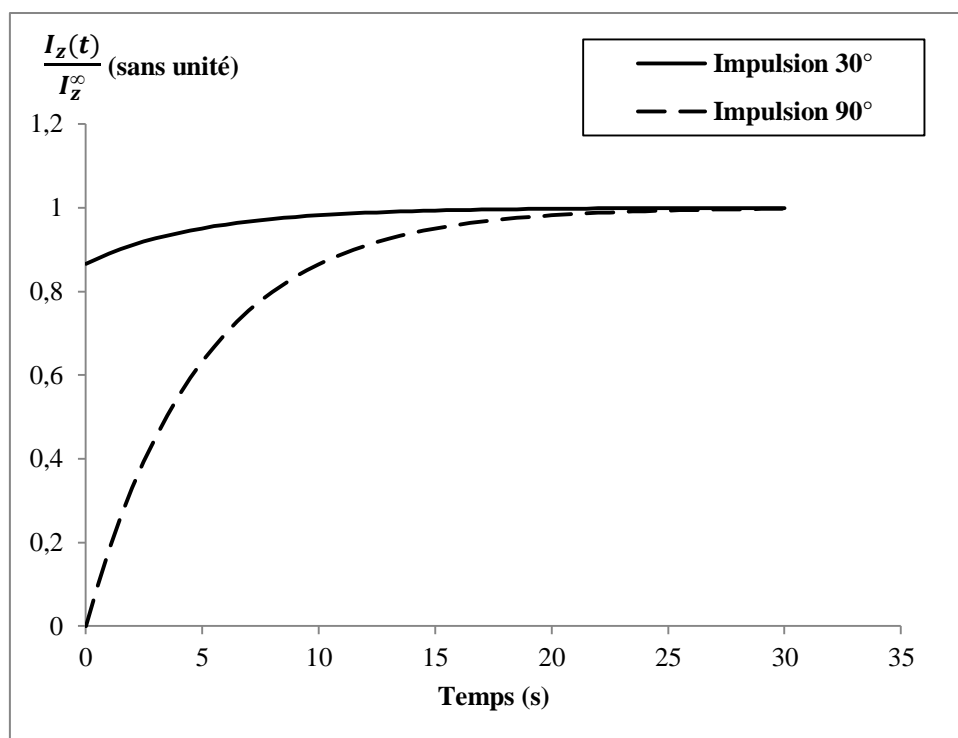


Figure II-2 : Evolution de la composante verticale du moment magnétique d'un noyau en fonction du temps après une impulsion radiofréquence, soit à 30°, soit à 90°. Exemple pour des protons en phase liquide.

Pour s'assurer que les analyses par spectroscopie RMN sont quantitatives, la relaxation spin-réseau doit être complète après chaque impulsion ; la valeur de  $\frac{I_z(t)}{I_z^\infty}$  doit être supérieure à 0,99. Le temps d'attente et de mesure,  $D_1$ , après chaque impulsion radiofréquence doit donc être suffisamment long. Le rapport entre  $D_1$  et  $T_1$  dépend de l'angle d'impulsion. Pour un angle d'impulsion de 90°, le temps d'attente,  $D_1$ , pour un retour d'aimantation de 0,993 est égale à  $5.T_1$ , tandis que pour une impulsion à 30°, il suffit d'un temps d'attente égal à  $T_1$  pour un retour d'aimantation de 0,95.

## ii. Conditions d'acquisition des spectres

Tous les spectres ont été acquis en phase liquide. A température ambiante, le polybutadiène est soluble dans le chloroforme,  $\text{CDCl}_3$ , solvant usuel d'analyse des polymères apolaires par spectroscopie RMN. En revanche, les polymères hydrogénés ne sont pas solubles à température ambiante. Il a donc été nécessaire d'effectuer les analyses à des températures plus élevées ( $\geq 80^\circ\text{C}$ ). Le chloroforme deutéré ayant une température d'ébullition de  $62^\circ\text{C}$ , un solvant moins volatil est requis pour ces analyses. Le solvant choisi est le 1,1',2,2'-tétrachloroéthane deutéré,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , dont la température d'ébullition est de  $147^\circ\text{C}$ .

Des tests de solubilité, en fonction de la température, effectués avec le 1,1',2,2'-tétrachloroéthane protoné,  $C_2H_2Cl_4$ , ont montré que la température de solubilisation dépendait du taux de C=C résiduelles : elle s'échelonne de 80 °C pour les échantillons les plus concentrés en C=C à 110 °C pour le PE ne contenant aucune C=C. Pour acquérir les spectres de tous les polymères à la même température, et ainsi éviter des différences de déplacements chimiques pour les signaux attribués aux noyaux ayant le même environnement chimique, nous avons choisi d'acquérir tous les spectres à la même température, soit la température maximale de solubilisation, 110 °C.

Pour une analyse RMN du proton, le tube RMN contient environ 3 mg de polymère pour 0,4 mL de  $C_2D_2Cl_4$ . L'acquisition est effectuée à 110 °C. Bien qu'il soit soluble dans le chloroforme à température ambiante, le polybutadiène a été, lui aussi, analysé à 110 °C dans le  $C_2D_2Cl_4$  pour une homogénéité de méthode d'analyse.

L'acquisition des spectres RMN  $^{13}C$ , pour une analyse quantitative, est faite à température ambiante car la très faible abondance de ce noyau implique l'accumulation d'un grand nombre de spectres, et donc un temps d'analyse de plusieurs heures, incompatible avec le fonctionnement à haute température du spectromètre. C'est pourquoi le polybutadiène, seul polymère également analysé par RMN du carbone 13, a été dissout (environ 10 mg) dans 0,4 mL de  $CDCl_3$  pour cette analyse.

Deux appareils ont été utilisés pour ces analyses : l'un au Centre Commun de Mesures RMN (CCM-RMN) à Villeneuve d'Ascq, l'autre au service de Résonance Magnétique Nucléaire du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique (LCMT), à Caen. Le premier appareil est un modèle Avance 300 MHz NB liquide de Bruker®. Les analyses y sont effectuées à température ambiante. L'appareil utilisé à Caen est un modèle Avance III500 de Bruker®. Il permet d'effectuer des analyses à des températures variant entre -100°C et 120°C. Pour les deux appareils, l'acquisition et le traitement des spectres se font *via* le logiciel TopSpin®.

Le temps caractéristique,  $T_1$ , dépend de l'environnement magnétique du noyau, donc de son environnement chimique. Pour chaque type de noyau, donc pour chaque signal détecté lors de l'acquisition d'un spectre, il faut mesurer le  $T_1$  associé. Pour les PE que nous avons synthétisés, les valeurs des  $T_1$  des protons en phase liquide sont inférieures ou voisines de 5 s. L'angle de l'impulsion étant égal à 30°, la valeur de  $D_1$  a été fixée à 5 s. Les paramètres d'acquisition des spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  sont regroupés dans le Tableau II-2.

Paramètre	Symbole	Valeur / Nom	
		$^1\text{H}$ (*)	$^{13}\text{C}$ (**)
Angle d'impulsion	zg	30° : « zg30 »	30° : « zgig30 »
Solvant	SOLVENT	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> D <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>
Nombre de spectres accumulés	NS	256	≥ 12288
Temps d'acquisition après l'impulsion	D <sub>1</sub>	5 s	20 s (LCMT) 5 s (CCM-RMN)
Température d'acquisition	TE	383,2 K	273,2 K
Fréquence du champ $\vec{B}_0$	SF	500 MHz (LCMT)	500 MHz (LCMT) 300 MHz (CCM-)

Tableau II-2 : Paramètres d'acquisition des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . (\*) Analyses RMN  $^1\text{H}$  pour les échantillons de polybutadiène (CCM-RMN) et de polybutadiène hydrogéné (LCMT). (\*\*) Analyses RMN  $^{13}\text{C}$  pour les échantillons de polybutadiène uniquement (CCM-RMN et LCMT).

## b) La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est utilisée tant pour la détermination des concentrations en insaturations *trans*-vinylènes dans les échantillons de PEs que pour le suivi de la création des défauts dans les polymères soumis aux rayonnements ionisants.

### i. Principe

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption par une molécule de rayonnements électromagnétiques de longueurs d'onde situées dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. Le domaine des longueurs d'onde infrarouge correspond au domaine des énergies de vibration et de rotation des molécules. Dans le domaine de l'infrarouge moyen, utilisé dans cette étude, seules les vibrations des liaisons covalentes des molécules sont concernées. L'absorption d'énergie se fait de manière discrète. Seules les longueurs d'onde,  $\lambda$ , correspondant exactement aux énergies exactes nécessaires pour assurer la transition d'un état vibrationnel fondamental vers un des états vibrationnels excités de la molécule sont absorbées : c'est la condition de résonance. La différence d'énergie entre l'état vibrationnel fondamental et l'état vibrationnel impliqué,  $\Delta E$ , est liée à la fréquence de la résonance,  $\nu$ , par le biais de la relation (II-4), où  $h$  est la constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $c$  est la vitesse de la lumière ( $3,0 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>),  $\bar{\nu}$  est le nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>).

$$\Delta E = h * \nu = h * \frac{c}{\lambda} = h * c * \bar{\nu} \quad (\text{II-4})$$

La condition de résonance est nécessaire mais pas suffisante. Pour que la vibration considérée soit active en infrarouge, l'absorption résonante doit s'accompagner de la variation du moment dipolaire de la molécule.

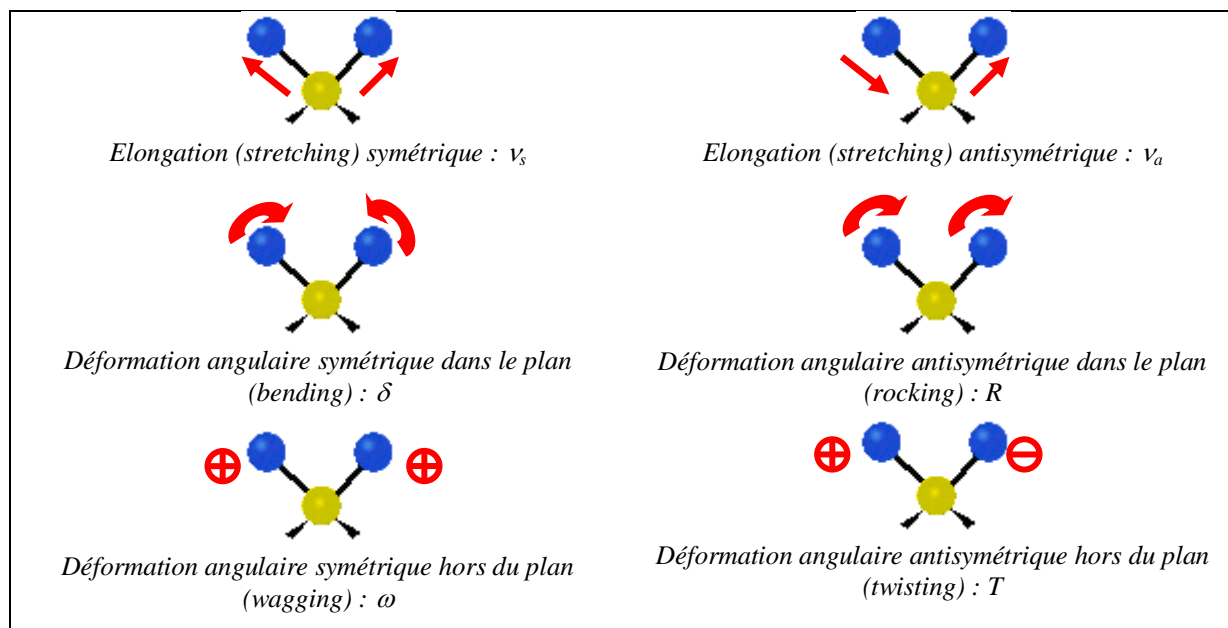


Figure II-3 : Modes de vibration des groupements  $\text{-CH}_2\text{-}$  en spectroscopie infrarouge.

Les modes de vibration de la molécule correspondent à des déformations, dans le plan ou hors du plan de la molécule, ou à des élongations des liaisons entre les atomes. Le nombre de modes normaux de vibration d'une molécule constituée de  $N$  atomes est égal à  $2.N - 5$  si la molécule est linéaire, à  $2.N - 6$  si elle est non linéaire. La Figure II-3 regroupe quelques modes de vibrations du groupement méthylène  $\text{-CH}_2\text{-}$ , actifs en infrarouge moyen.

Lorsque les conditions d'absorption sont remplies à une longueur d'onde donnée, l'intensité du faisceau à l'entrée de l'échantillon,  $I_0$ , est liée à l'intensité du faisceau à la sortie de l'échantillon,  $I$ , par le biais de la transmittance, T (II-5), et de l'absorbance, A (II-6).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II-5})$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (\text{II-6})$$

Dans le domaine de linéarité du détecteur, l'absorbance,  $A$ , à une longueur d'onde donnée est reliée à la longueur d'échantillon traversée,  $l$  (cm), à la concentration volumique en vibrateurs  $c$  (mol.L<sup>-1</sup>), et au coefficient d'extinction molaire,  $\varepsilon$ , de la vibration considérée (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) par la loi de Beer-Lambert (II-7) :

$$A = \varepsilon * l * c \quad (\text{II-7})$$

## ii. Instrumentation

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier est équipé d'une source polychromatique de rayonnements infrarouge, d'un interféromètre de Michelson, d'un compartiment échantillon et d'un détecteur. L'intérêt d'utiliser un spectromètre à transformée de Fourier, par rapport à l'utilisation d'un spectromètre dispersif, est la réduction considérable de la durée d'acquisition des spectres. En effet, toutes les longueurs d'onde infrarouge sont envoyées en même temps sur l'échantillon et analysées simultanément. Le spectromètre est équipé d'un interféromètre de Michelson qui permet d'obtenir un interférogramme, converti ensuite en spectre par une opération de transformée de Fourier inverse (Figure II-4).

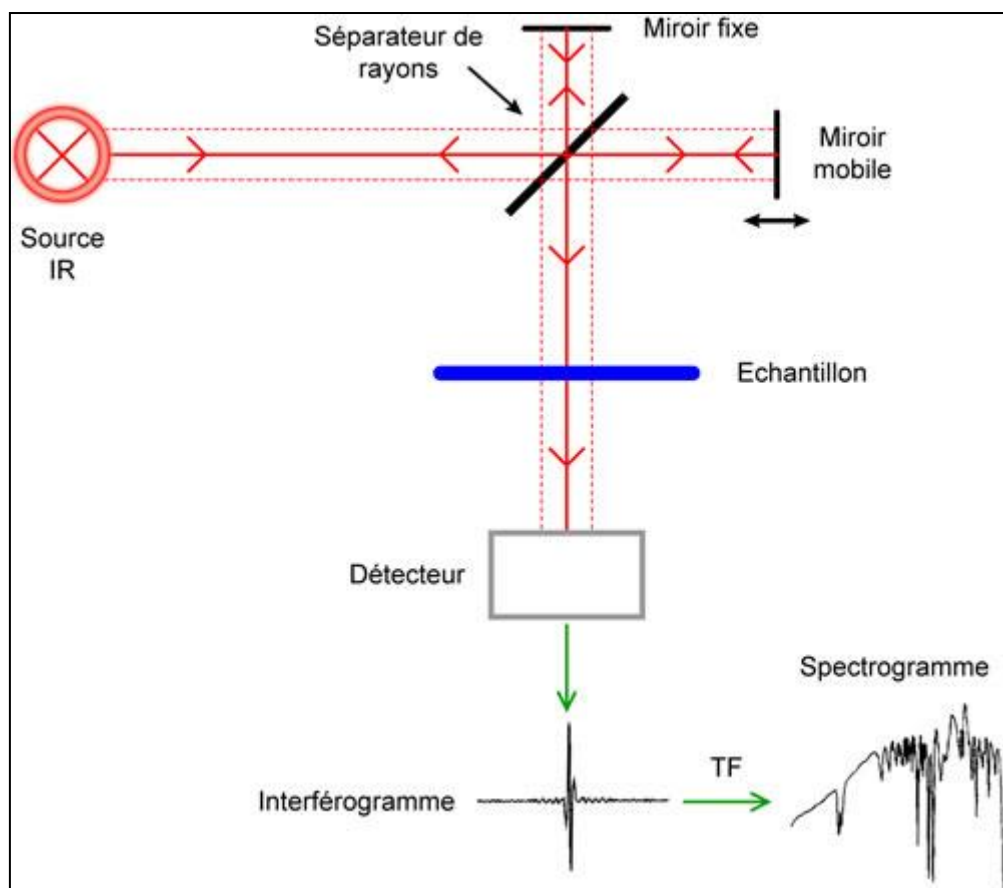


Figure II-4 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission.

L'interféromètre de Michelson est constitué d'une séparatrice, d'un miroir fixe, et d'un miroir mobile (perpendiculaire au miroir fixe) dont la position est gérée par un laser He/Ne. Le faisceau infrarouge polychromatique délivré par la source est divisé en deux parties d'égale intensité, l'une envoyée vers le miroir fixe, l'autre vers le miroir mobile. Le déplacement du miroir mobile induit une différence de marche entre les deux faisceaux, fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau obtenu après recombinaison traverse l'échantillon et arrive sur le détecteur. La recombinaison des deux faisceaux conduit à la création d'un interférogramme dont la transformée de Fourier inverse donne le spectre infrarouge.

Après avoir traversé l'échantillon, le rayonnement atteint le détecteur. Deux types de détecteurs peuvent être rencontrés : le détecteur DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) et le détecteur MCT (Mercury-Cadmium-Telluride). Le détecteur DTGS est de type pyroélectrique. Sa température dépend de l'intensité du rayonnement infrarouge reçu. Les variations de température entre les deux faces du cristal induisent des champs électriques



traités par le logiciel d'acquisition des spectres. Ce détecteur fonctionne à température ambiante, il est donc peu contraignant. Le détecteur MCT, de type photoconducteur, est constitué d'un semi-conducteur ternaire (Mercure Cadmium Tellure). Les photons arrivant sur le détecteur avec une énergie suffisante excitent les électrons de valence vers la bande de conduction, créant ainsi une variation de la conductivité du matériau. Ce détecteur est rapide et très sensible, mais ne fonctionne très bien qu'à la température de l'azote liquide (77 K) pour éviter le bruit thermique.

### **iii. Conditions d'acquisition des spectres**

Le spectromètre infrarouge utilisé au cours de ce travail est un spectromètre à transformée de Fourier Nexus 570 de la marque Nicolet<sup>®</sup>, équipé d'une source ETC EverGlo fonctionnant à 1140 °C. Elle émet un rayonnement polychromatique de haute stabilité dans le proche et le moyen infrarouge (400 – 6 000  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectromètre infrarouge est utilisé en mode transmission ; le rayonnement infrarouge incident traverse l'échantillon, comme schématisé sur la Figure II-4. Les spectres ont été acquis à température ambiante. Le détecteur utilisé pour cette étude est le MCT, plus sensible dans la gamme spectrale 500 – 6 000  $\text{cm}^{-1}$ .

Avant d'acquérir les spectres des échantillons, il faut acquérir un spectre sans échantillon appelé background (qui donne  $I_0$ ). Ce dernier permet de contrôler la présence d'impuretés sous forme de gaz, notamment l'eau et le dioxyde de carbone, ainsi que d'obtenir une ligne de base plane sur les spectres des échantillons. La Figure II-5 montre un background acquis dans une atmosphère contenant des traces de vapeur d'eau et de  $\text{CO}_2$ .

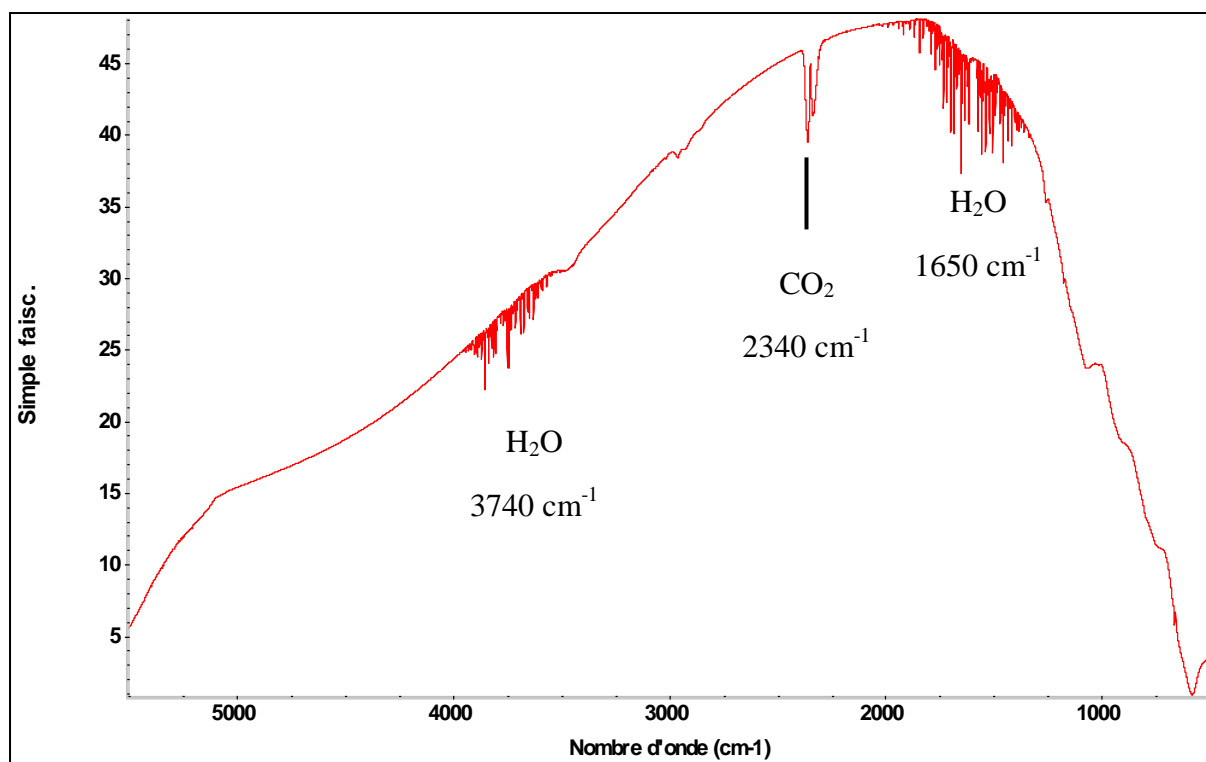


Figure II-5 : Spectre de la cellule sans échantillon, affiché en transmittance. Attributions des raies :  $2340\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ) : vibration d'élongation antisymétrique ;  $3740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) : vibration d'élongation antisymétrique ;  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) : vibration de déformation symétrique dans le plan.

Le spectre caractéristique d'un échantillon est obtenu à partir du logarithme décimal du rapport des intensités  $\frac{I_0}{I}$  entre le spectre avec échantillon et le spectre sans échantillon (background), à une longueur d'onde donnée, dans le domaine spectral concerné. Les spectres infrarouge ont été acquis en lumière polarisée verticalement, à température ambiante.

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, les spectres enregistrés correspondent à l'accumulation de 256 balayages, ce qui correspond à un bruit de l'ordre de  $10^{-4}$ . Un balayage correspond à une course complète du miroir mobile. Les spectres ont été acquis avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$  et une vitesse de miroir mobile de  $2,5317\text{ m.s}^{-1}$ .

### c) La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une méthode de chromatographie en phase liquide qui permet la détermination des masses molaires des polymères. Contrairement aux méthodes conventionnelles de chromatographie, le phénomène physique qui permet la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais sur la différence de taille entre les macromolécules et les

particules composant la colonne d'élution. En effet, en solution, les macromolécules sont isolées et forment des pelotes dont le volume dépend de la longueur de la chaîne (volume hydrodynamique). Par application d'une pression, le solvant, appelé éluant, puis le soluté polymère dissout dans l'éluant, passent dans une colonne de billes poreuses agglomérées (Figure II-6). Plus la chaîne macromoléculaire est longue, plus le rayon de la pelote est grand, et plus le passage dans les pores est difficile. Les chaînes les plus longues contournent donc les billes et sortent de la colonne avec des temps de rétention très courts. Les temps de rétention des chaînes les plus courtes sont plus longs car ces dernières passent dans les pores et leur parcours se trouve donc rallongé. La détection des macromolécules en sortie de colonne est effectuée par un réfractomètre différentiel. La mesure de la taille des molécules est basée sur la différence d'indice de réfraction entre la solution provenant de la colonne et le solvant pur.

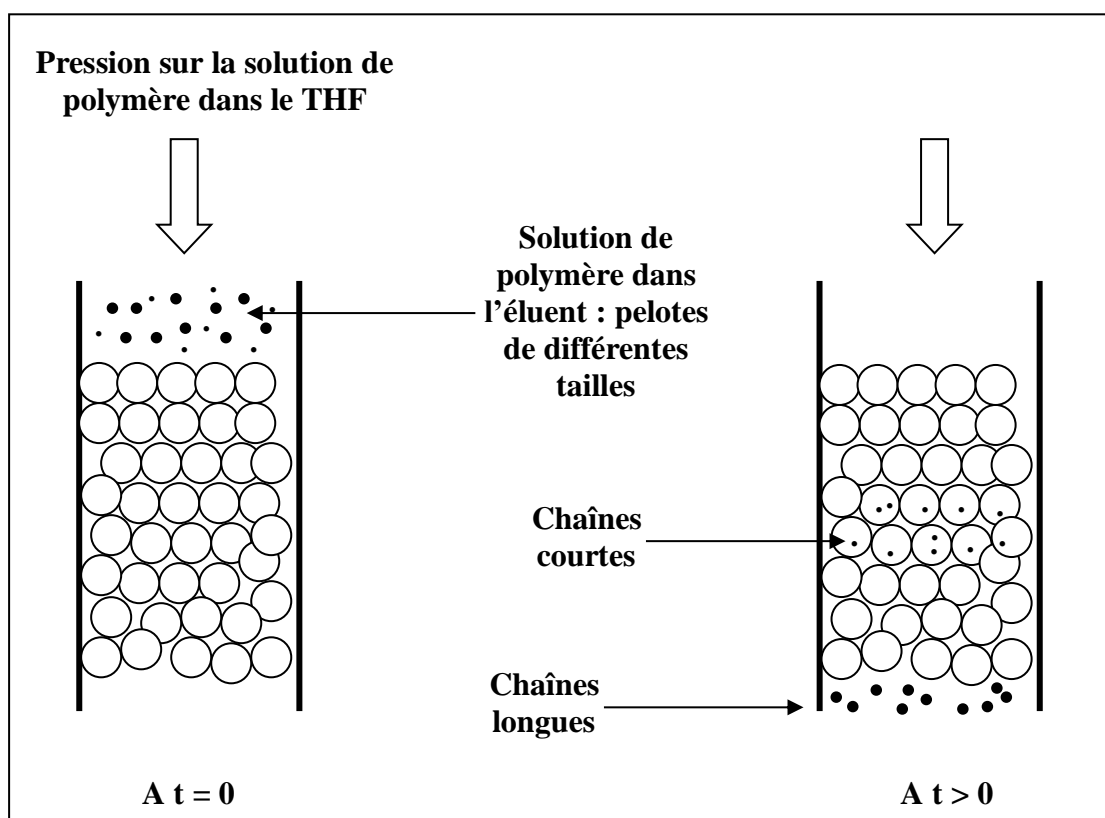


Figure II-6 : Schéma de la colonne SEC.

Cette technique d'analyse fournit la distribution en masses molaires d'un polymère, ce qui permet d'en déduire la masse molaire moyenne en nombre,  $\bar{M}_n$ , la masse molaire moyenne en masse,  $\bar{M}_w$ , et l'indice de polydispersité,  $IP$ . Plus cet indice est petit, plus la distribution en masses molaires est étroite. Autrement dit, plus les chaînes macromoléculaires ont des longueurs similaires. Typiquement, une distribution étroite correspond à une valeur  $IP = 1,2$ .

$$IP = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (\text{II-8})$$

Seuls les échantillons de polybutadiène ont été analysés par SEC. Ces analyses ont été réalisées à l'Unité Matériaux et Transformations (UMET) de l'Université de Lille, avec un appareil de la marque Waters®, équipé d'une pompe Waters SIS HPLC, d'un réfractomètre Waters 400 et de colonnes Waters Styragel (HR2, HR3, HR5 and HR5E). L'appareil est calibré avec du polystyrène. L'éluent utilisé au cours des expériences est le tétrahydrofurane (THF), et la température d'élution est égale à 40 °C. Les solutions préparées pour ces analyses contiennent 20 mg de polymère pour 10 mL de THF.

#### d) DSC-ATG

La DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Calorimétrie Différentielle à Balayage) est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre la modification de la capacité calorifique d'un échantillon en fonction de sa température (Figure II-7). Cette technique est basée sur la mesure du flux de chaleur nécessaire pour conserver  $DT$  (différence de température entre l'échantillon et la référence interne) nulle. Lorsqu'un échantillon subit une transformation physique telle qu'une transition de phase, il faut modifier l'apport de chaleur à l'échantillon pour maintenir égales les températures de l'échantillon et de la référence. Ainsi, le suivi de la différence d'énergie thermique apportée entre les deux composés permet la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou rejetée par l'échantillon lors de sa transition de phase. La DSC permet donc de déterminer les paramètres thermodynamiques d'un matériau donné, tels que, dans le cas d'un polymère, sa température de fusion des cristallites,  $T_f$ , sa température de transition vitreuse,  $T_g$ , son taux de cristallinité, ainsi que les enthalpies relatives à ces transitions [2].

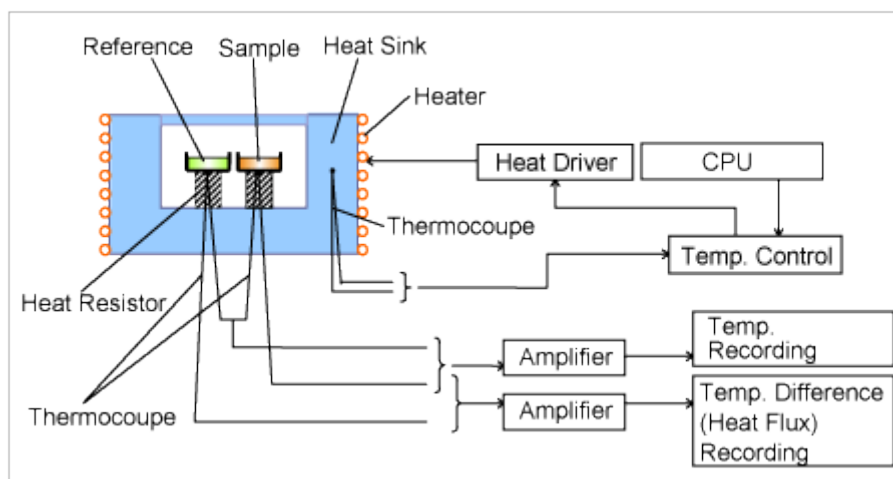


Figure II-7 : Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure II-8) donne des informations sur la composition de l'échantillon. Le principe est de dégrader le matériau par une augmentation régulière de la température. La perte de masse liée à la dégradation thermique se fait par palier et chaque palier correspond à une ou plusieurs compositions chimiques du matériau. Dans le cas des PEs de la présente étude, la présence d'un seul palier signe l'homogénéité de leur composition chimique.

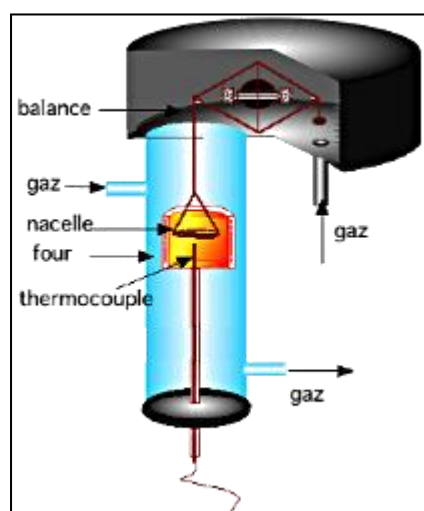


Figure II-8 : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Les analyses DSC et ATG ont été effectuées avec un unique appareil couplant les deux types d'analyse thermique, au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO) du centre CEA de Saclay. Le dispositif est un modèle STA 449F3 de la marque Netzsch®. La température est balayée entre 30 °C et 600 °C à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Pour observer l'effet de l'histoire thermique sur le comportement thermique, un cycle chauffage-refroidissement de 30 °C à 200 °C (DSC) a été réalisé avant le chauffage jusqu'à 600 °C (ATG) pour l'étude de la perte de masse du matériau.

#### **e) La spectrométrie de masse**

Deux spectromètres de masse ont été utilisés au cours de cette thèse. Le premier est un spectromètre de masse d'analyse des gaz résiduels (RGA = Residual Gaz Analysis) pour des analyses en ligne (*in situ*). Il permet d'analyser de très faibles pressions de gaz, inférieures à 10<sup>-6</sup> Torr. Le second est un spectromètre de masse haute résolution utilisé pour des analyses *ex situ*.

##### **i. Principe de la spectrométrie de masse**

La spectrométrie de masse est basée sur la séparation des ions atomiques ou moléculaires en fonction du rapport entre leur masse  $M$  (en unité atomique) et leur charge  $q$ ,  $M/q$ . Les molécules du mélange gazeux à analyser sont, dans un premier temps, ionisées par impact électronique. Les électrons sont émis par un filament chauffé. Ils sont ensuite accélérés par un potentiel ajustable et introduits dans la région d'ionisation. Seule une faible fraction d'entre eux entre en collision avec les molécules gazeuses du mélange à analyser, le reste des électrons est capté par une électrode chargée positivement. L'émission des électrons est régulée *via* un circuit interne.

La probabilité d'interaction des électrons avec les molécules gazeuses conduisant à l'ionisation est proportionnelle à la section efficace d'ionisation. Cette dernière augmente avec l'énergie cinétique des électrons pour atteindre un plateau vers  $E(e^-) = 70 \text{ eV}$ , puis décroît. Autour de cette valeur, la section efficace est maximale et surtout indépendante des fluctuations éventuelles de courant. C'est une des raisons qui nous a amené à travailler avec des électrons de 70 eV. Le nombre d'ions créés,  $N_{ions}$ , est proportionnel au rendement d'ionisation,  $R_i$ , lui-même relié à la section efficace d'ionisation :  $N_{ions} = R_i * N$ , où  $N$  est le nombre de molécules gazeuses arrivant dans la chambre d'ionisation. Les ions ainsi créés se dirigent vers le quadripôle grâce à l'action d'une électrode positive dite "repousseur". Ils sont accélérés et focalisés avec des champs électrostatiques qui jouent le rôle de lentilles de focalisation.

Les ions arrivent alors à l'entrée du filtre quadripolaire dans lequel un champ électrique quadripolaire est créé par un potentiel électrique appliqué à quatre barres métalliques parallèles. Les paires de barres opposées sont connectées électriquement. D'une part, une paire de barres est maintenue à une tension continue égale à  $+U$ , l'autre à  $-U$ . D'autre part, un générateur de radiofréquences fournit à chacune des paires de barres une tension alternative :  $-V * \cos(\omega t)$  à la première paire et  $+V * \cos(\omega t)$  à la seconde. Ces informations sont regroupées sur la Figure II-9.

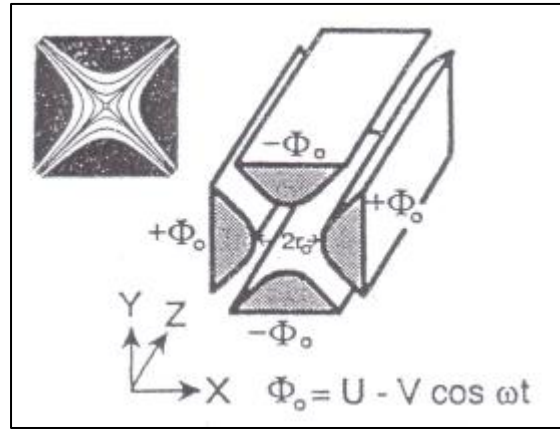


Figure II-9 : Présentation schématique de l'analyseur quadripolaire.

Les ions sont supposés être animés uniquement d'une énergie de translation le long de l'axe Z. Leur trajectoire, de forme oscillante, est régie par les équations de Mathieu qui représentent le mouvement des ions, caractérisés par le rapport  $M/q$ , le long des axes X et Y, perpendiculaires à la direction Z de déplacement de l'ion :

$$\frac{d^2X}{dt^2} + (a + 2 * b * \cos (\omega * t)) * X = 0 \quad (\text{II-9})$$

$$\frac{d^2Y}{dt^2} + (a + 2 * b * \cos (\omega * t)) * Y = 0 \quad (\text{II-10})$$

$$\text{Avec} \quad a = \frac{8*q*U}{M*r_0^2*\omega^2} \quad \text{et} \quad b = \frac{4*q*V}{M*r_0^2*\omega^2} \quad (\text{II-11})$$

Pour des ions d'une masse donnée, certaines valeurs de  $a$  et de  $b$  conduisent à des oscillations stables dans les directions X et Y. Pour les autres ions, les oscillations sont instables dans ces directions et les ions se perdent en s'écrasant sur les barres ou en passant entre elles. Autrement dit, pour des valeurs de tensions  $U$  et  $V$  particulières, seuls les ions présentant une valeur de  $M/q$  s'étalant sur une petite plage ont un chemin stable et passent à travers le filtre quadripolaire tandis que les autres ne sont pas transmis.

Le pouvoir de résolution de ce filtre augmente avec la masse des ions. En effet, à énergie égale, les ions plus lourds ont une vitesse plus faible. Leur temps d'oscillation dans l'analyseur est donc plus élevé. Le nombre d'ions transmis, caractérisés par le rapport  $M/q$  et par le coefficient de transmission,  $T$ , s'exprime ainsi :  $N_T = T * N_{ions}$ .

Les ions transmis arrivent dans le détecteur qui peut être soit une cage de Faraday, soit un Channeltron. Le Channeltron, qui est un multiplicateur d'électrons (SEM : Secondary Electrons Multiplier), permet de mesurer des courants ioniques très faibles. Il a la forme d'un pavillon qui se recourbe lorsque sa section diminue. Une différence de potentiel est appliquée entre ses deux extrémités. Les ions frappent la paroi recouverte d'un matériau très résistif et émetteur d'électrons. Il s'ensuit un effet d'avalanche, les électrons émis produisant à leur tour d'autres électrons. Tous ces électrons sont au final recueillis par le collecteur. Le courant induit,  $I$ , est proportionnel au nombre d'ions transmis. Le coefficient de proportionnalité est un gain "physique" appelé GSEM. Il varie, entre autre, à la puissance 4 de la tension appliquée :  $I = G_{SEM} * N_T$ .

Ce signal est enfin amplifié *via* un circuit électronique :  $I_{lu} = A * I$ , avec  $A$  le gain d'amplification électronique.

Généralement, les signaux détectés dérivent au cours du temps. Les dérives temporelles du signal délivré par le spectromètre de masse de type quadripolaire ont plusieurs origines. Les fluctuations éventuelles du courant d'émission des électrons servant à ioniser les molécules gazeuses peuvent être considérées comme négligeables. En revanche, les barres du quadripôle peuvent se distordre dans le temps, modifiant le coefficient de transmission,  $T$ . Ce phénomène physique n'affectant pas toutes les masses de la même manière, le coefficient de transmission,  $T$ , dépend du rapport  $M/q$ . De même, certains composants électroniques sont susceptibles de subir des dérives inévitables dans le temps, notamment au niveau du circuit d'amplification du courant ionique collecté. La dérive du coefficient  $A$  est donc résultante de  $M/q$ .



## ii. Analyse *in situ*

Le spectromètre de masse RGA (Residual Gaz Analysis) est installé sur le dispositif d'irradiation CIGALE (voir section I-2-2). Après chaque pas d'irradiation, le contenu de la cellule d'irradiation est injecté vers la chambre d'ionisation, à travers un micro-trou, pour l'analyse des gaz émis au cours de l'irradiation.

Le spectromètre utilisé est un modèle RC RGA ANALYSER (HAL7) de la marque Hiden Analytical<sup>®</sup>. L'analyseur qui sert à trier les ions selon leur rapport  $M/q$  est un quadripôle. Le logiciel d'acquisition des spectres est MASsoft 7 Professional<sup>®</sup>. Ce logiciel permet d'acquérir, soit des spectres, c'est-à-dire l'évolution des intensités en fonction du rapport  $M/q$ , soit les évolutions des intensités des signaux en fonction du temps pour des rapports  $M/q$  choisis : c'est le mode MID (Multiple Ion Detection). Ce second mode a été utilisé tout au long de cette étude pour suivre l'évolution de He ( $M/q = 4$ ), servant d'étalon interne (voir section I-2-2-b), et de H<sub>2</sub> ( $M/q = 2$ ). Les pressions des gaz à analyser étant très faibles ( $< 10^{-6}$  Torr), seul le détecteur Channeltron a été utilisé lors des expériences.

## iii. Analyse *ex situ* : MAT 271

Lorsque les analyses *in situ* n'étaient pas possibles (rayons  $\gamma$ , ions de haute énergie), les échantillons ont été irradiés dans des ampoules scellées en verre, sous 800 mbar d'hélium pour les irradiations aux rayons  $\gamma$ , sous 600 mbar d'hélium pour les irradiations avec les ions  $^{36}\text{Ar}^{18+}$ . Les gaz de radiolyse résultants ont été analysés *ex situ* avec un spectromètre de masse haute résolution MAT 271 Thermoscientific<sup>®</sup>, disponible au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO). La pression d'injection, plus élevée (0,25 Torr) dans ce spectromètre, permet d'analyser des gaz dont la concentration dans le mélange est très faible, de l'ordre de 100 ppm.

Le spectromètre MAT 271 possède deux types de détecteurs d'ions de résolutions et de sensibilités différentes : trois cages de Faraday (Far I, Far II et Far III) et un multiplicateur d'électrons. La résolution est le rapport entre la masse d'un ion,  $M$ , et la différence de masse,  $\Delta M$ , entre cet ion et un autre ion de masse très proche (ex : CO  $M = 28,0101$  et N<sub>2</sub>  $M = 28,0134$ ). La cage de Faraday Far II, de haute sensibilité, permet une analyse quantitative des gaz. Toutefois, sa résolution, égale à 1 400, ne permet pas de séparer les molécules de masses très proches telles que CO et N<sub>2</sub>. Grâce à sa résolution supérieure, égale à 2 800, la cage de Faraday Far III permet la séparation des deux molécules précédentes. Pour

les analyses menées au cours de ce travail, les cages de Faraday Far II et Far III ont été utilisées.

## 2. Dispositifs expérimentaux d'analyse en ligne

L'intérêt des dispositifs d'analyse en ligne est de pouvoir suivre, tout au long de l'irradiation, l'évolution des grandeurs d'intérêt en fonction de la dose d'irradiation. Pour ces travaux, nous avons utilisé un montage intégrant un spectromètre IRTF en transmission (CESIR) pour l'analyse des défauts radio-induits dans les chaînes de polymères, et un montage intégrant un spectromètre de masse (CIGALE) pour l'analyse de  $H_2$ .

### a) CESIR

#### i. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental CESIR (Chambre d'Expérimentation par Spectroscopie InfraRouge) permet de suivre *in situ* l'évolution des modifications chimiques radio-induites dans les polymères par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, en mode transmission.

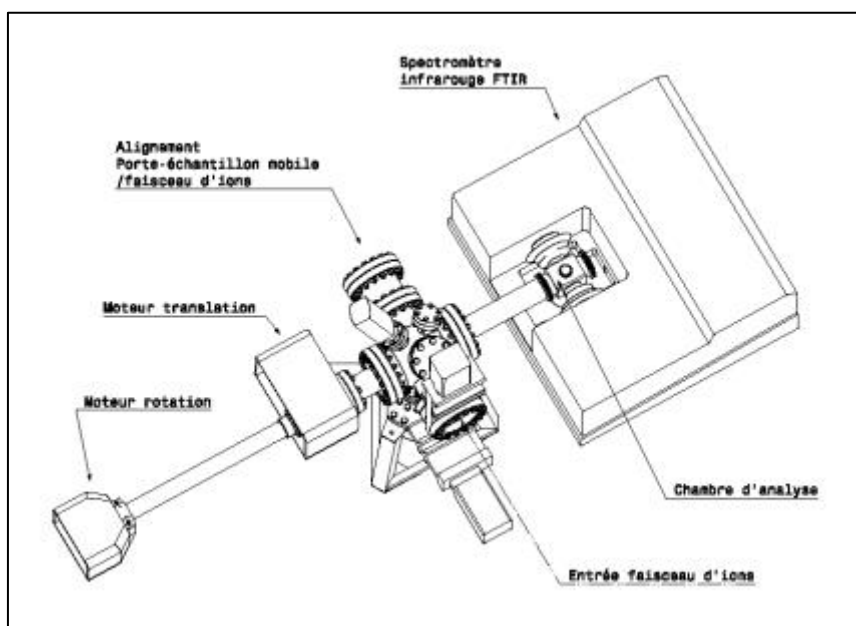


Figure II-10 : Vue d'ensemble du dispositif CESIR.

La Figure II-10 présente une vue d'ensemble du dispositif CESIR. Les échantillons sont montés sur un porte-échantillon mobile aussi bien en translation qu'en rotation. La translation permet de positionner les échantillons, soit face au faisceau d'électrons ou d'ions pour

l'irradiation, soit face au faisceau infrarouge dans le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (modèle Nexus 570 de la marque Thermo Nicolet<sup>®</sup>, équipé d'un détecteur MCT A). Plusieurs échantillons, quatre au maximum, peuvent être irradiés simultanément, ce qui entraîne un gain de temps d'irradiation significatif. Les modifications induites par les rayonnements ionisants sont analysées, de manière séquentielle, après chaque pas d'irradiation. La rotation permet quant à elle, lorsque les échantillons sont positionnés dans le faisceau du spectromètre infrarouge, de les orienter à 0° ou 55° par rapport au faisceau infrarouge polarisé verticalement. L'angle de 55° entre la normale à l'échantillon et le faisceau infrarouge polarisé correspond à l'angle de Brewster, où les interférences de lames parallèles sont réduites voire éliminées. La ligne de base, dépourvue de franges d'interférences, est alors plus nette et permet une étude plus fine des défauts créés sous rayonnements ionisants.

Les irradiations réalisées avec ce montage ont été effectuées à température ambiante, sous une pression en hélium comprise entre 600 mbar et 1 bar.

## **ii. Détermination des concentrations en défauts radio-induits**

Les défauts radio-induits dont la concentration est suivie par spectroscopie IRTF au cours de l'irradiation sont les C=C *trans*-vinylènes, les C=C vinyles, et les diènes conjugués de type *trans-trans*-diène. Ces défauts sont respectivement étudiés au travers des raies d'absorption à 964 cm<sup>-1</sup>, 909 cm<sup>-1</sup> et 983 cm<sup>-1</sup>. La Figure II-11 donne un exemple d'une série de spectres IRTF acquis au cours d'une expérience d'irradiation, pour un échantillon de PE ne contenant initialement aucun de ces trois défauts.

Les raies correspondantes, lorsqu'elles sont absentes du spectre du polymère vierge, apparaissent dès les premières doses d'irradiation et leurs absorbances augmentent avec la dose. L'évolution de l'absorbance de la raie à 964 cm<sup>-1</sup> est plus complexe (voir chapitre 4).

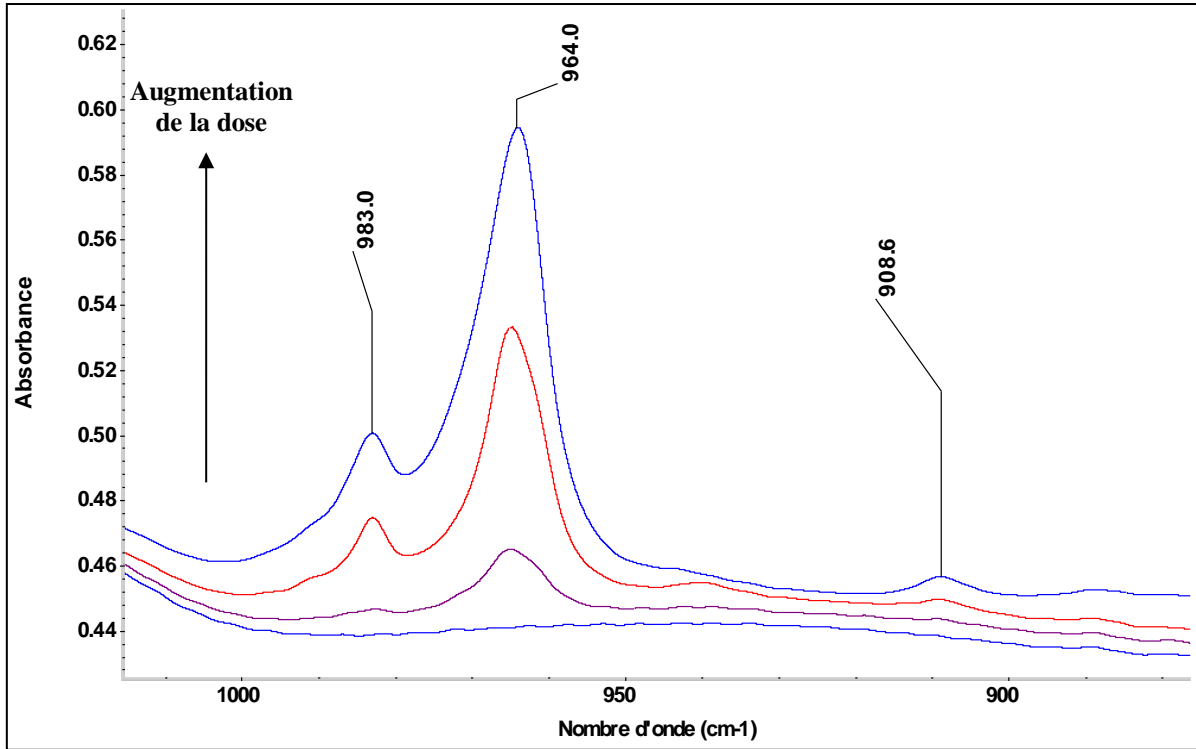


Figure II-11 : Spectres IRTF d'un film de polyéthylène irradié avec des électrons. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 285 kGy → 8 175 kGy → 11 690 kGy.

La mesure de l'absorbance d'une raie peut se faire selon plusieurs méthodes. La mesure directe avec l'outil « hauteur » du logiciel Omnic<sup>®</sup> est adaptée lorsque la raie a une intensité suffisamment élevée. Lorsque des interférences sont présentes dans le spectre et lorsque leur intensité n'est plus négligeable devant celle de la raie dont on veut mesurer l'absorbance, il faut passer par un ajustement mathématique de la raie. La fonction d'ajustement utilisée est la somme d'une fonction Gaussienne et d'une fonction affine (Figure II-12) :

$$A(x) = \frac{A_{max}}{\sigma * \sqrt{2 * \pi}} * e^{\frac{(x-x_0)^2}{2*\sigma^2}} + a * x + b \quad (\text{II-12})$$

$A$  est l'absorbance absolue du signal,  $A_{max}$  représente l'absorbance au centre de la raie,  $\sigma$  est la largeur à mi-hauteur de la raie,  $x$  est l'abscisse du point,  $x_0$  est le nombre d'onde au centre de la raie,  $a$  et  $b$  sont les paramètres de la fonction affine (ligne de base).

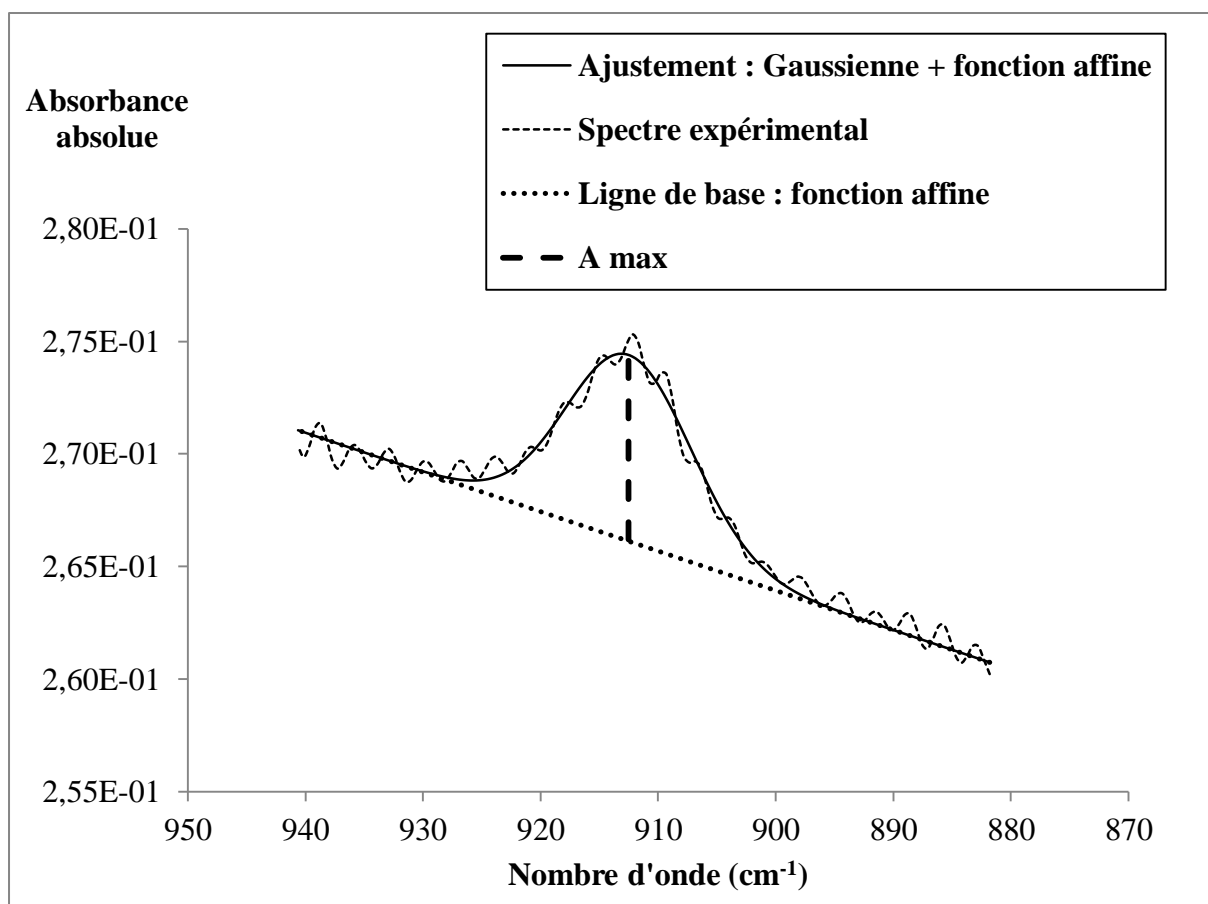


Figure II-12 : Spectre IRTF d'un film de polybutadiène-1,4-trans irradié avec des électrons à 285 kGy. Raie à  $909\text{ cm}^{-1}$ , ajustée avec la fonction Gaussienne (II-12).

Pour certains échantillons, il est préférable de travailler sur les spectres auxquels est soustrait le spectre de l'échantillon vierge. En effet, sur les spectres d'un même échantillon irradié à plusieurs doses, la ligne de base est parfois chaotique, ce qui peut gêner la mesure de la hauteur d'une raie.

Pour une raie d'absorption donnée, l'absorbance est liée à la concentration du vibrateur par le biais de la loi de Beer-Lambert (II-13). Les valeurs des coefficients d'extinction molaire utilisées pour la quantification des insaturations *trans*-vinylènes, vinyles et *trans-trans*-diènes sont respectivement  $155\text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $141\text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $331\text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

$$[TV](D) = \frac{A_{965}(D)}{\varepsilon' * e_{spectro}} \quad (\text{II-13})$$

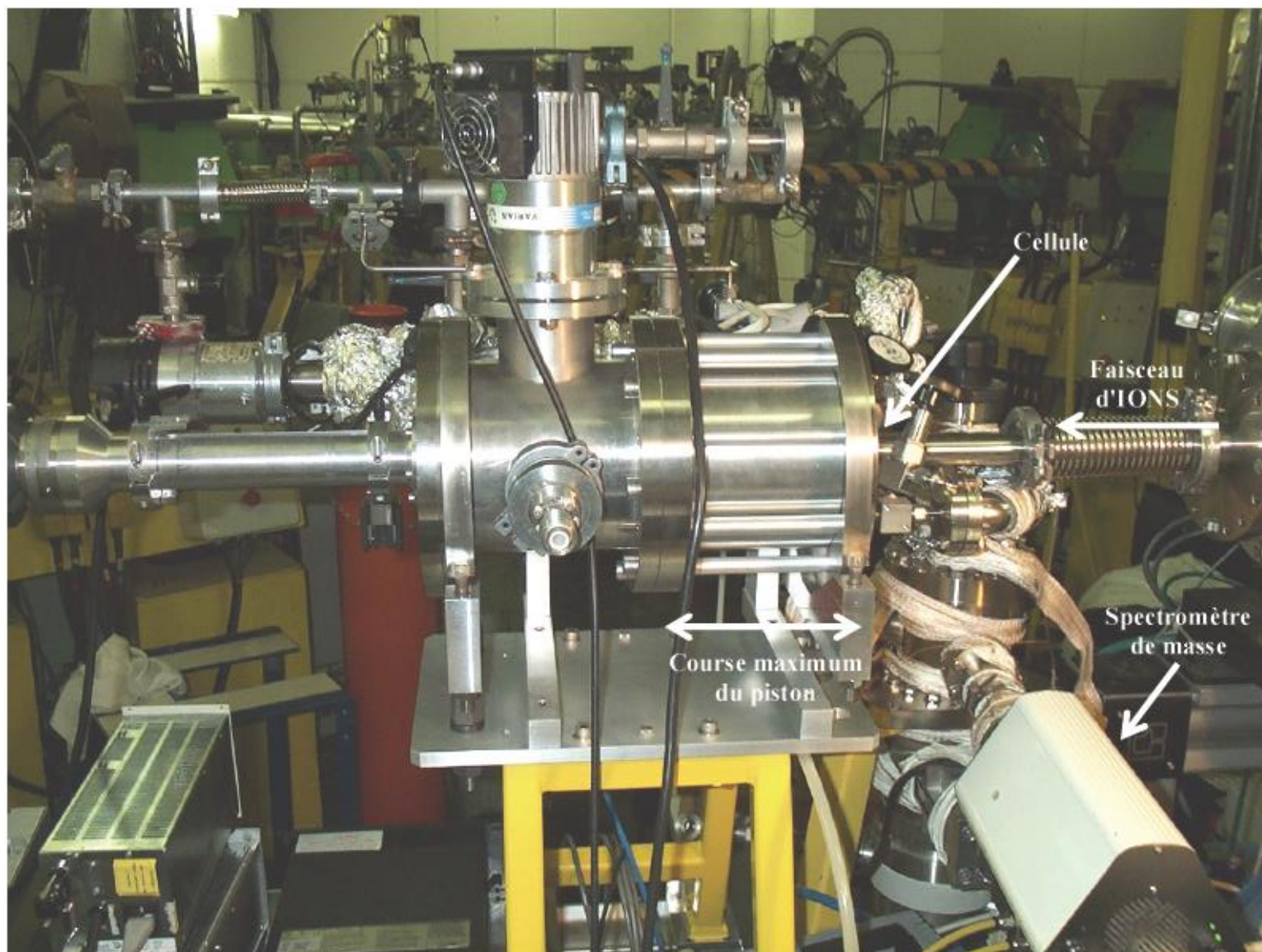
## **b) CIGALE**

Le montage CIGALE (Chambre d'Irradiations pour les Gaz Analysés en LignE), développé par N. Dély [3], permet de mesurer *in situ* l'émission de gaz par les polymères irradiés. La technique d'analyse mise en œuvre pour mesurer les gaz émis par les polymères sous rayonnements ionisants est la spectrométrie de masse. Le spectromètre de masse installé, de type RGA (analyse de gaz résiduels), a été présenté dans la section I-1-e-ii. La seconde partie de cette section expose la procédure utilisée pour le traitement des signaux de spectrométrie de masse et la quantification de l'hydrogène émis.

### **i. Dispositif expérimental**

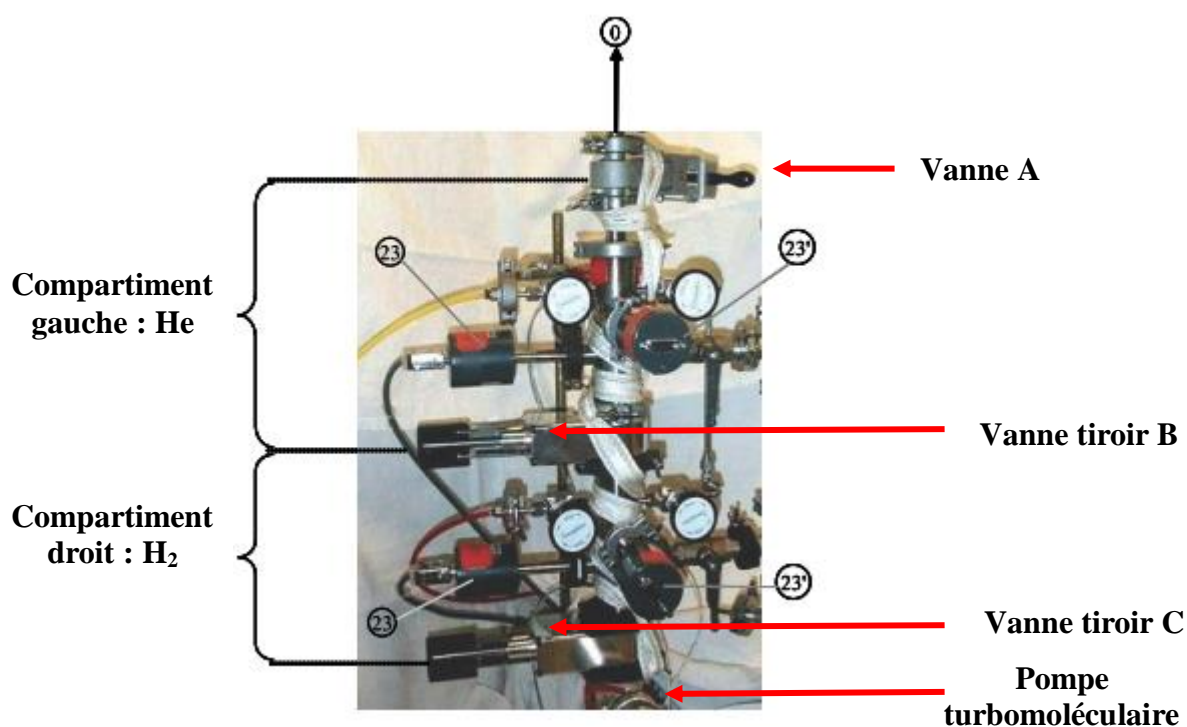
Le dispositif CIGALE est constitué de trois parties (Figure II-13) : 1) la rampe de mélange, 2) la cellule d'irradiation, et 3) la chambre d'analyse. La cellule d'irradiation est connectée à la rampe de mélange d'une part, et à la chambre d'analyse d'autre part. La rampe de mélange sert, soit à la préparation des mélanges de gaz nécessaires à l'étalonnage du spectromètre de masse, soit à l'injection d'hélium pour les irradiations. Tant les mélanges nécessaires à l'étalonnage que les gaz de radiolyse sont analysés par le spectromètre Hiden<sup>®</sup> équipant la chambre d'analyse.

Figure II-13 : Photographie du dispositif CIGALE, vue arrière.



- **La rampe de mélange :**

La rampe de mélange est constituée de deux compartiments, que nous appellerons compartiment gauche et compartiment droit (Figure II-14). Chaque compartiment est équipé d'un barocell, qui permet la lecture précise de pressions comprises entre 0 Torr et 10 Torr. La mesure de la pression est basée sur la fréquence de résonance d'un matériau piézoélectrique. Cette fréquence dépend de la pression appliquée au matériau mis en relation avec l'enceinte d'intérêt.



*Figure II-14 : Rampe de mélange. 0 : He ou mélange He/H<sub>2</sub> provenant de la rampe, envoyés vers la cellule d'irradiation ; 23 et 23' : barocells 0-10 Torr. La vanne A permet d'isoler la rampe de mélange de la cellule d'irradiation. La vanne tiroir B permet d'isoler les deux compartiments de la rampe de mélange. La vanne C permet d'isoler la rampe de mélange de la pompe turbomoléculaire.*

Le rapport des volumes entre les deux compartiments de la rampe, nécessaire pour le calcul du rapport des pressions partielles des gaz lors des étalonnages, a été déterminé par une série de détentes de gaz. Au cours de ces détentes, l'hélium est injecté dans le compartiment gauche, et l'hydrogène dans le compartiment droit. Le protocole de détente utilisé est le suivant :

Les vannes A, B et C sont fermées pour isoler les deux compartiments de la rampe. L'hélium (ou l'hydrogène) est injecté dans le compartiment gauche (ou droit). Après cinq minutes



pendant lesquelles la pression se stabilise, la pression en gaz est notée, puis le gaz est détendu dans toute la rampe par ouverture de la vanne B. Après cinq minutes, les pressions indiquées par les deux barocells sont relevées pour en calculer la moyenne. Enfin, la rampe est vidangée par ouverture des vannes A, B et C.

Au cours de ce protocole, le gaz désigné est introduit dans le compartiment correspondant, le second compartiment étant maintenu sous vide statique. Pour chaque gaz, nous avons choisi de répéter le protocole de détente pour une pression initiale en gaz comprise entre 0,5 mbar et 9 mbar. Le graphe de la Figure II-15 donne l'évolution de la pression en hélium (ou hydrogène) dans le compartiment gauche (ou droit) en fonction de la pression moyenne en hélium (ou hydrogène) dans la rampe après détente

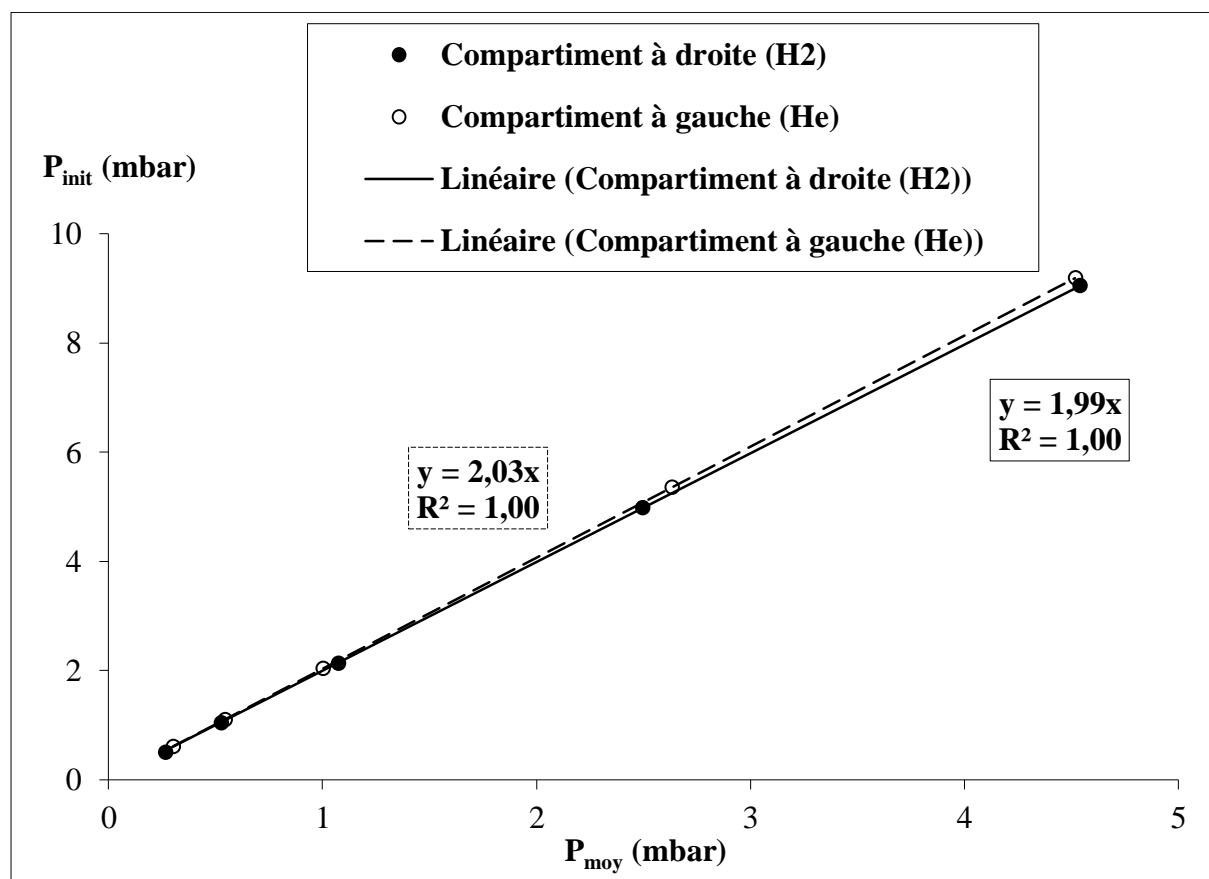


Figure II-15 : Droites d'étalonnage des volumes des compartiments de la rampe. Disques pleins et ajustement ligne continue : H<sub>2</sub> ; disques vides et ajustement ligne pointillée : He.  $P_{init}$  est la pression initiale dans un compartiment (soit en hélium à gauche, soit en hydrogène à droite),  $P_{moy}$  est la moyenne des pressions mesurées après détente.

D'après l'équation d'état des gaz parfaits, la pente de la droite obtenue représente le rapport entre le volume total des deux compartiments et le volume du compartiment gauche (ou droit),  $\alpha$  pour l'hélium (ou  $\beta$  pour l'hydrogène). Les valeurs de ces rapports sont  $\alpha = 2,03$  et  $\beta = 1,99$ . Grâce à ces valeurs, il est possible de déterminer les pressions partielles  $P_{He}$  et  $P_{H_2}$  dans un mélange He/H<sub>2</sub> en connaissant leur pression initiale dans leur compartiment respectif au cours des étalonnages.

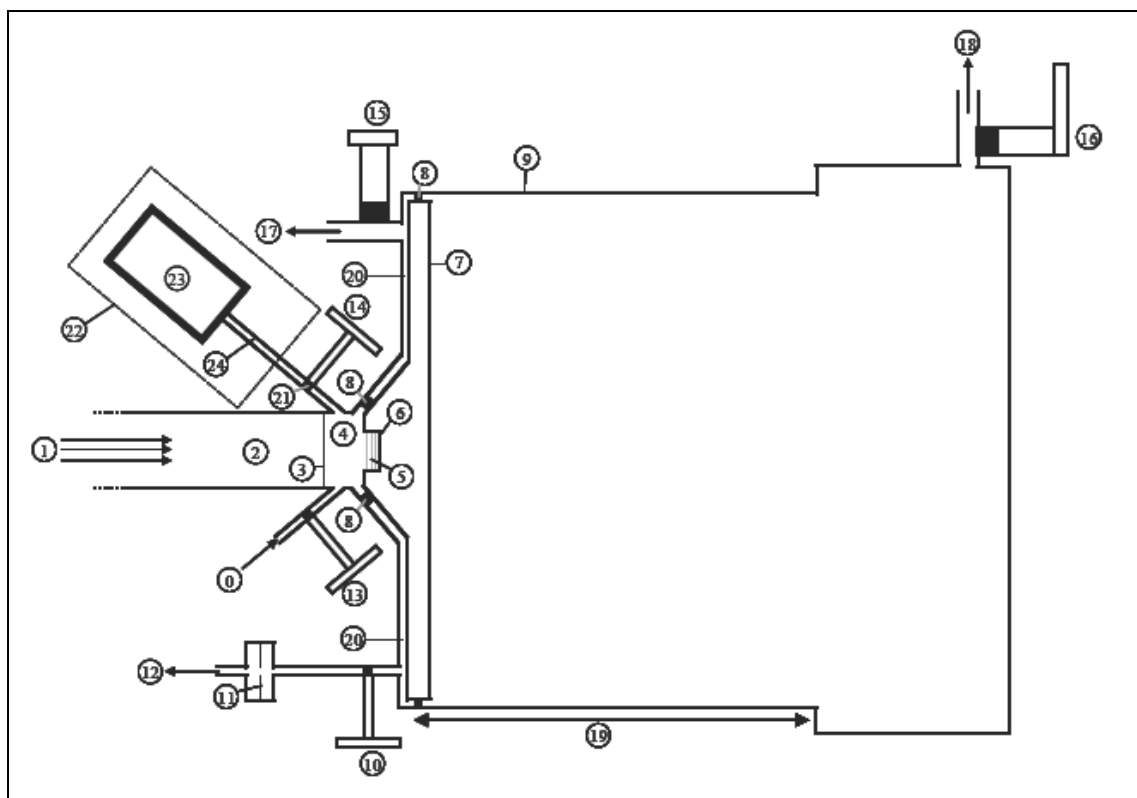
- **La cellule d'irradiation :**

La cellule d'irradiation, située à l'extrémité du piston, peut contenir jusqu'à trois films fins de polymère superposés. Son volume est variable et dépend de la position du piston. Elle peut prendre plusieurs configurations en fonction de la position du piston :

- La configuration « irradiation » : la cellule est complètement isolée de la rampe de mélange et de la chambre d'analyse (Figure II-16) ;
- La configuration « injection » : le piston est reculé pour détendre les gaz avant leur injection vers la chambre d'analyse (Figure II-17) ;
- La configuration « vidange » : le piston est reculé au maximum, la cellule est mise en relation avec la rampe de mélange et la chambre d'analyse par ouverture de toutes les vannes (Figure II-18).

La relation mathématique entre la position du piston,  $x$ , et le volume de la cellule,  $V$ , peut être déterminée à partir des conditions aux limites. En effet, lorsque le piston est en position « irradiation » ( $x = 0$ ), le volume de la cellule est de 3,3 cm<sup>3</sup>. Lorsque le piston est déplacé de 134 mm, alors le facteur d'expansion de la cellule vaut 600, et le volume de la cellule est de 1 980 cm<sup>3</sup>. Le volume de la cellule,  $V$ , est donc relié au déplacement du piston,  $x$ , par la relation (II-14).

$$V(x)_{(cm^3)} = 14,75 * x + 3,3 \quad \text{(II-14)}$$



- 0 : Mélange provenant de la rampe d'étalonnage
- 1 : Faisceau d'électrons ou d'ions
- 2 : Vide de la ligne du faisceau (~6 mbar)
- 3 : Feuille d'Havar® (électrons) ou d'Inox® (ions)
- 4 : Cellule d'irradiation (3,3 cm<sup>3</sup>)
- 5 : Echantillon(s) (entre 1 et 3)
- 6 : Porte-échantillon
- 7 : Piston solidaire du porte-échantillon
- 8 : Joint en Viton® (étanchéité)
- 9 : Chemise (cylindre creux)
- 10 : Vanne d'injection
- 11 : Paroi mince avec micro-trou au centre
- 12 : Pompage vers spectromètre de masse

- 13 : Vanne d'isolation droite
- 14 : Vanne d'isolation gauche (non utilisée et toujours fermée pour nos expériences)
- 15 : Vanne d'isolation du volume mort
- 16 : Vanne quart de tour (toujours ouverte pendant les expériences)
- 17 : Pompage turbomoléculaire du volume mort
- 18 : Pompage turbomoléculaire du mélange qui a été injecté par sortie du piston ( $x > x_{\max}$ )
- 19 : Course maximale du piston ( $x_{\max}$ )
- 20 : Volume mort
- 21 : Volume v

*Figure II-16 : Schéma du dispositif CIGALE dans la configuration d'irradiation, c'est-à-dire « cellule isolée ».*

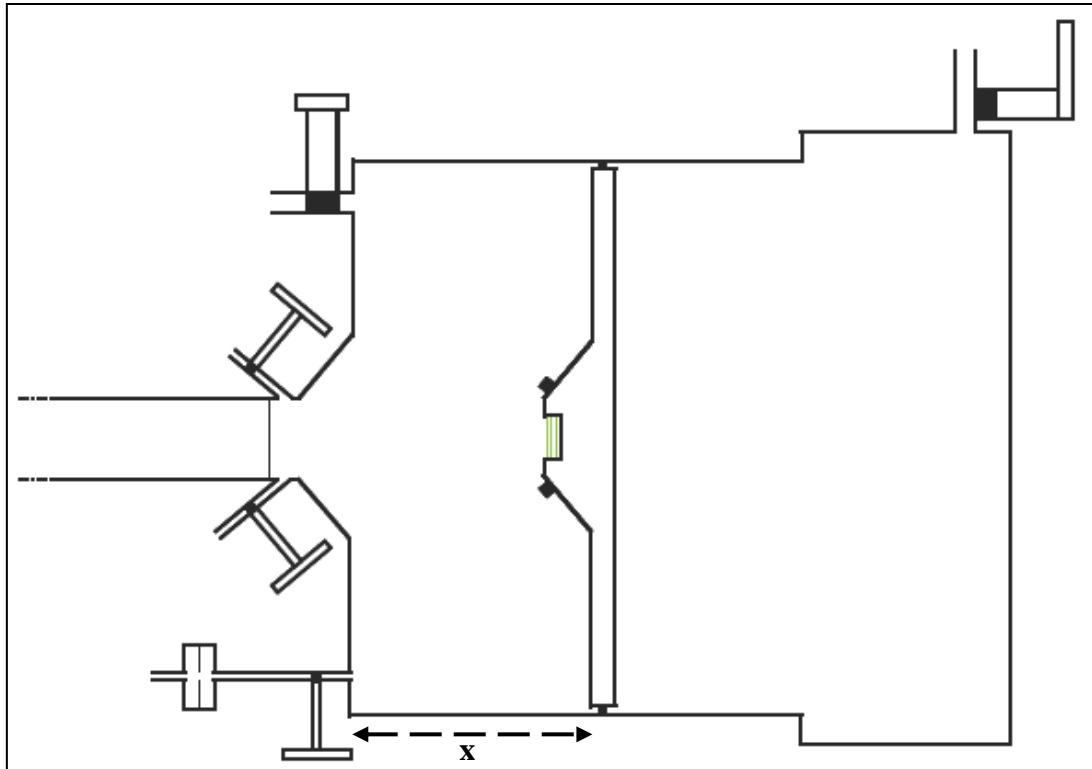


Figure II-17 : Configuration de la cellule après un déplacement du piston (7) sur une distance  $x$ .

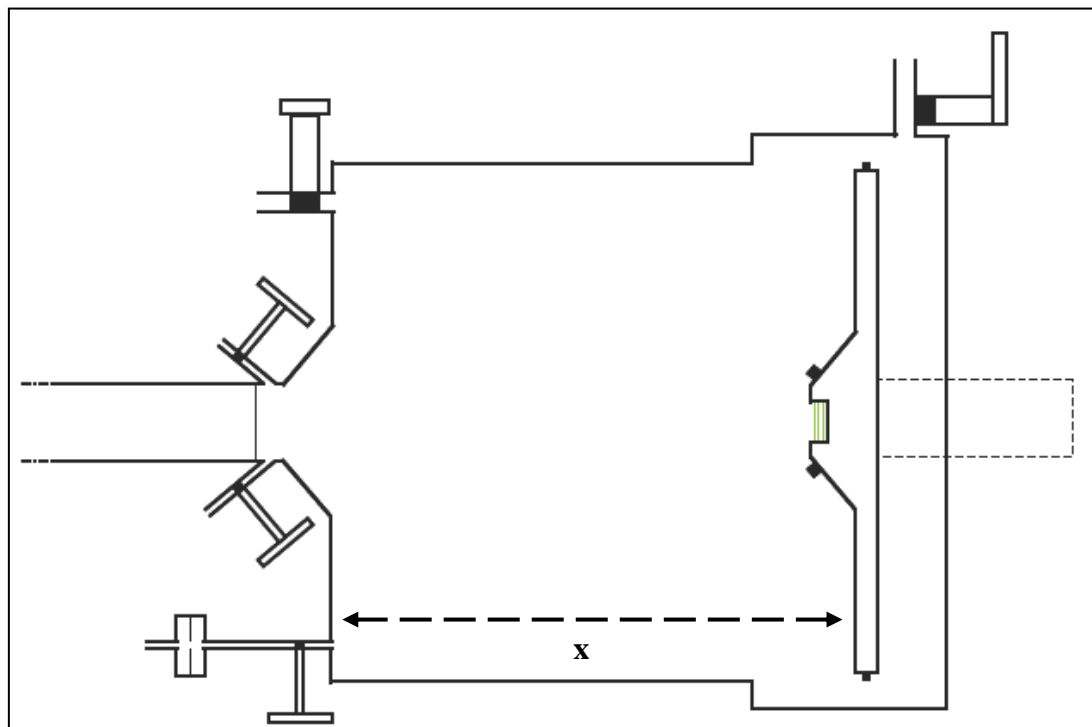


Figure II-18 : Configuration du dispositif lors de la vidange de la cellule. Le piston (7) est sorti de la chemise ( $x > x_{max}$ ).

Après un pas d'irradiation, avant l'injection du mélange de gaz vers la chambre, le piston est complètement fermé. Les pressions en He et en H<sub>2</sub> sont de l'ordre de 1 mbar. Si ce mélange était injecté directement dans la chambre d'analyse, donc vers le spectromètre de masse, la pression en gaz arrivant au niveau du spectromètre de masse serait trop élevée ( $> 10^{-6}$  Torr) et le filament serait endommagé. Pour permettre l'analyse, il faut effectuer une expansion de la cellule afin de réduire la pression du mélange injecté. Cela consiste à l'isoler des systèmes de pompage, de la rampe de mélange et de la chambre d'analyse, puis à reculer le piston sur quelques centimètres pour détendre le mélange gazeux. Pour les mélanges He/H<sub>2</sub> utilisés au cours de cette thèse, le facteur d'expansion vaut 135, ce qui correspond à un volume de 446 cm<sup>3</sup> et à une translation du piston de 3 cm [3].

- **La chambre d'analyse :**

La chambre d'analyse est reliée à la cellule d'irradiation par un micro-trou de 30 µm de diamètre. Lors de l'injection du mélange de gaz, la vanne d'injection 10, située en amont du micro-trou, est ouverte. Pendant l'injection du mélange gazeux, la chambre d'analyse est maintenue en permanence sous vide secondaire lors des expériences pour maintenir la pression en-dessous de  $10^{-6}$  Torr et ainsi préserver le filament.

## ii. Procédure de traitement des données

Avant l'analyse des gaz issus de la radiolyse des échantillons, il est nécessaire de calibrer et d'étalonner le spectromètre de masse.

La calibration consiste à trouver la valeur de  $M/q$  pour laquelle l'intensité détectée est maximale. Pour cela, des spectres de masse sont acquis en permanence sur une gamme de valeurs de  $M/q$  qui encadrent la valeur à calibrer (typiquement  $M/q \pm 1$ ), afin de déterminer la position du maximum du pic détecté. Les deux valeurs calibrées ici correspondent aux ions He<sup>+</sup> ( $M/q = 4$ ) et H<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $M/q = 2$ ).

Concernant l'étalonnage de l'appareil, l'utilisation d'un étalon interne permet de s'affranchir de la dérive du spectromètre de masse. En effet, pour un gaz donné, pour une même pression d'injection dans le quadripôle, l'intensité du signal détecté varie sur des durées de l'ordre de quelques heures. Pour des temps d'analyse de plusieurs jours, correspondant à nos conditions de travail, le recours à un étalon interne permet de s'affranchir des dérives temporelles des courants ioniques, car le rapport des intensités ioniques  $\frac{I_{gaz}}{I_{étalon}}$  ne dépend pas du rapport des pressions  $\frac{P_{gaz}}{P_{étalon}}$ . Le gaz étalon ne doit pas réagir avec l'échantillon sous rayonnements

ionisants. Le choix de l'hélium est justifié par la proximité de son rapport  $M/q = 4$  avec celui de l'hydrogène ( $M/q = 2$ ).

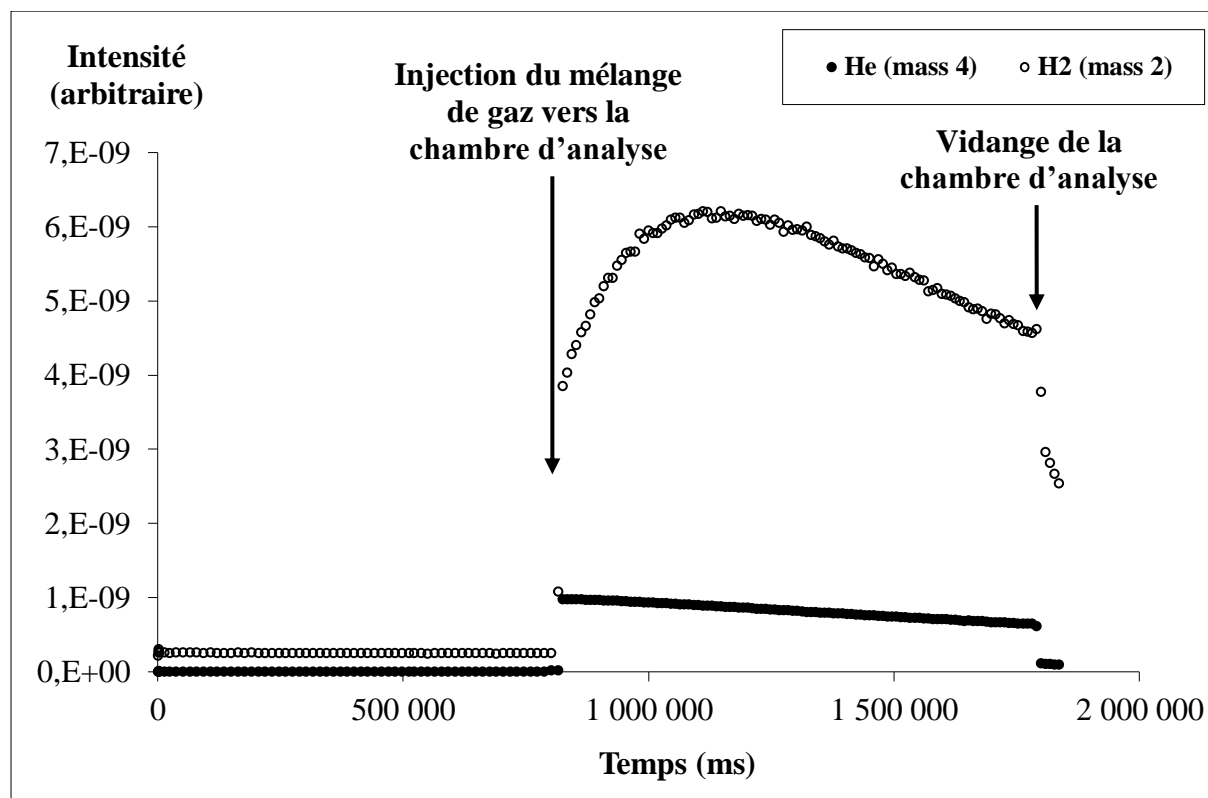


Figure II-19 : Evolution en fonction du temps des intensités des signaux des ions  $\text{He}^+$  et  $\text{H}_2^+$ .

Le rapport des signaux des deux gaz  $I_{\text{H}_2}^{\text{réelle}} / I_{\text{He}}^{\text{réelle}}$  est proportionnel au rapport des pressions partielles dans la cellule  $P_{\text{He}} / P_{\text{H}_2}$ . Le coefficient  $\delta$  reliant ces deux rapports est déterminé lors de l'étalonnage du spectromètre. Pour ce faire, une série de mélanges He/H<sub>2</sub> de pressions partielles connues est injectée dans le spectromètre de masse et les intensités des signaux résultants sont suivies en fonction du temps (Figure II-19). La pression en hélium introduite dans la cellule d'irradiation est maintenue constante et voisine de 4 mbar, tandis que celle en hydrogène varie de 0,25 mbar à 5 mbar, de façon à encadrer les valeurs attendues (~1-2 mbar) lors d'une injection après un pas d'irradiation.

L'augmentation des intensités des signaux, dès l'injection des gaz dans la chambre d'analyse, est due à l'augmentation des pressions partielles vues par le spectromètre de masse. La diminution des intensités est due au pompage secondaire dont la chambre d'analyse est

équipée. Nous pouvons remarquer que le temps nécessaire pour atteindre le maximum d'intensité de signal est très différent pour les deux gaz : 45 secondes pour l'hélium, 6 minutes pour le dihydrogène. Cela est dû à la grande différence de vitesse de diffusion, ainsi qu'aux phénomènes d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sur les parois de la chambre d'analyse.

Pour remonter au rapport ( $I_{H_2}^{réelle}/I_{He}^{réelle}$ ) des intensités réelles des signaux associés aux gaz He et H<sub>2</sub>, plusieurs méthodes sont possibles :

- 1) L'ajustement mathématique de chaque courbe par une somme de fonctions exponentielles (expression analytique obtenue à partir d'un montage modèle, voir Annexe 1) :

$$I_{gaz} = I_{gaz}^{réelle} * \left( e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_2}} - e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}} \right) + F_{gaz} \quad (\text{II-15})$$

$\tau_1$  est le temps caractéristique d'alimentation en gaz (augmentation de  $I_{gaz}^{réelle}$ ),  $\tau_2$  est le temps caractéristique de pompage (diminution de  $I_{gaz}^{réelle}$ ) ( $\tau_1 < \tau_2$ ),  $F_{gaz}$  est l'intensité mesurée en l'absence d'injection de gaz (ligne de base).

- 2) L'utilisation de la valeur maximale, à laquelle est soustraite la valeur de la ligne de base ;
- 3) L'utilisation de l'ordonnée à l'origine,  $I_{gaz}^{réelle}$ , de la partie linéaire décroissante de la courbe.

La première méthode ne peut s'appliquer que pour l'évolution du signal de l'hydrogène, car l'augmentation du signal de l'hélium est trop rapide (II-15), ce qui induit un nombre de points de mesure trop faible dans la phase de croissance du signal (voir Figure II-19). En effet, nous avons tenté d'ajuster les courbes, sans succès (Annexe 1).

Les deux dernières méthodes sont semblables et donnent des résultats équivalents pour les valeurs de  $G_{H_2}$ . Pour ce travail de thèse, nous avons choisi la dernière méthode. Il s'agit de retrouver l'instant de l'injection,  $t_0$ , puis de le soustraire au temps mesuré pour obtenir le temps relatif ( $t_R = t - t_0$ ). La valeur de  $t_0$ , la même pour les deux gaz, est toujours choisie selon le même critère : c'est le temps correspondant au dernier point de la ligne de base du

signal de l'hélium,  $I_{He}$ . Pour un gaz donné, l'intensité  $I_0$ , correspondant à l'intensité du signal concerné à  $t_0$ , est soustraite aux intensités du signal et une nouvelle courbe  $i_{gaz} = f(t_R)$  est tracée. Cette courbe présente une évolution similaire à celle de la courbe initiale, et seule la partie linéaire est utilisée (Figure II-20). L'ordonnée à l'origine, obtenue par une régression linéaire de la série des points correspondants, est choisie comme étant l'intensité initiale  $I_{He}^{réelle}$  ou  $I_{H_2}^{réelle}$  :

$$i_{gaz}(t) = I_{gaz}^{réelle} - b * t_R \quad (\text{II-16})$$

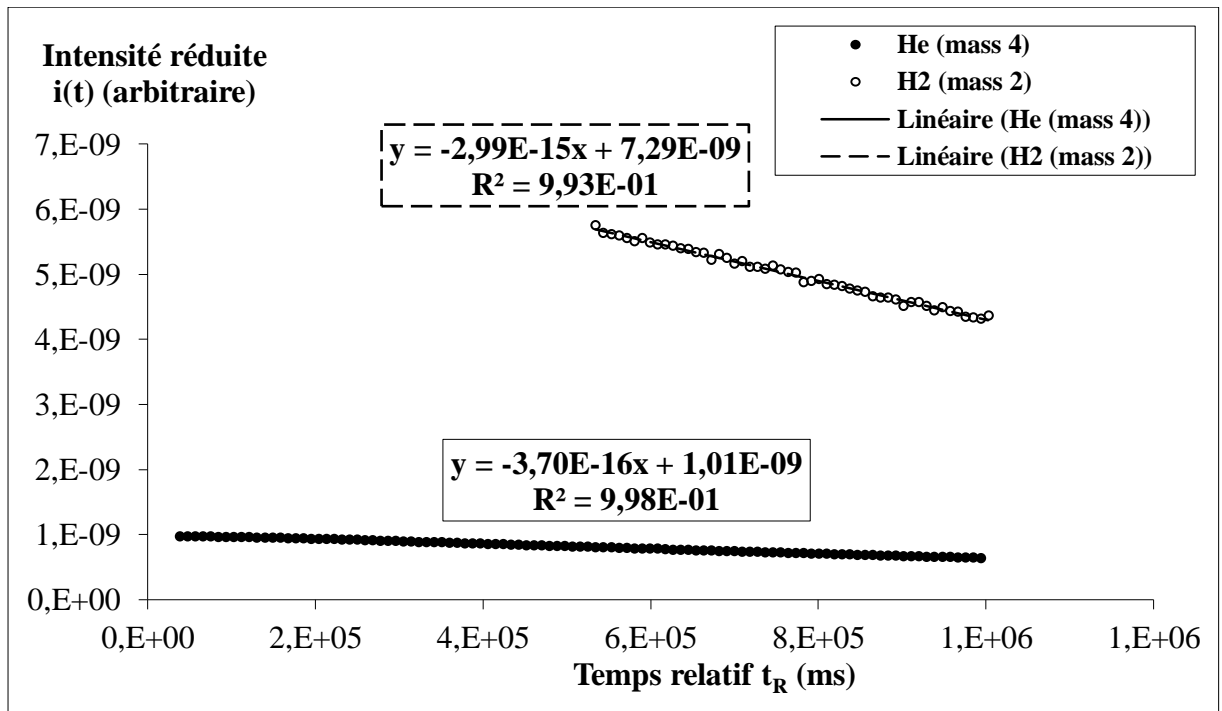


Figure II-20 : Portions linéaires des évolutions des intensités réduites des signaux,  $i_{gaz}(t) = I_{gaz}^{réelle} - b * t_R$ , en fonction du temps relatif,  $t_R$ . Mélange He/H<sub>2</sub> de pressions partielles 4,45 mbar/2,01 mbar. Valeurs à retenir : ordonnées à l'origine :  $I_{He}^{réelle} = 1,01.10^{-9}$  et  $I_{H_2}^{réelle} = 7,29.10^{-9}$ .

Cette procédure est appliquée pour l'analyse des intensités correspondant aux différents mélanges He/H<sub>2</sub> servant à l'étalonnage, ainsi que pour les mélanges gazeux résultant de l'irradiation.



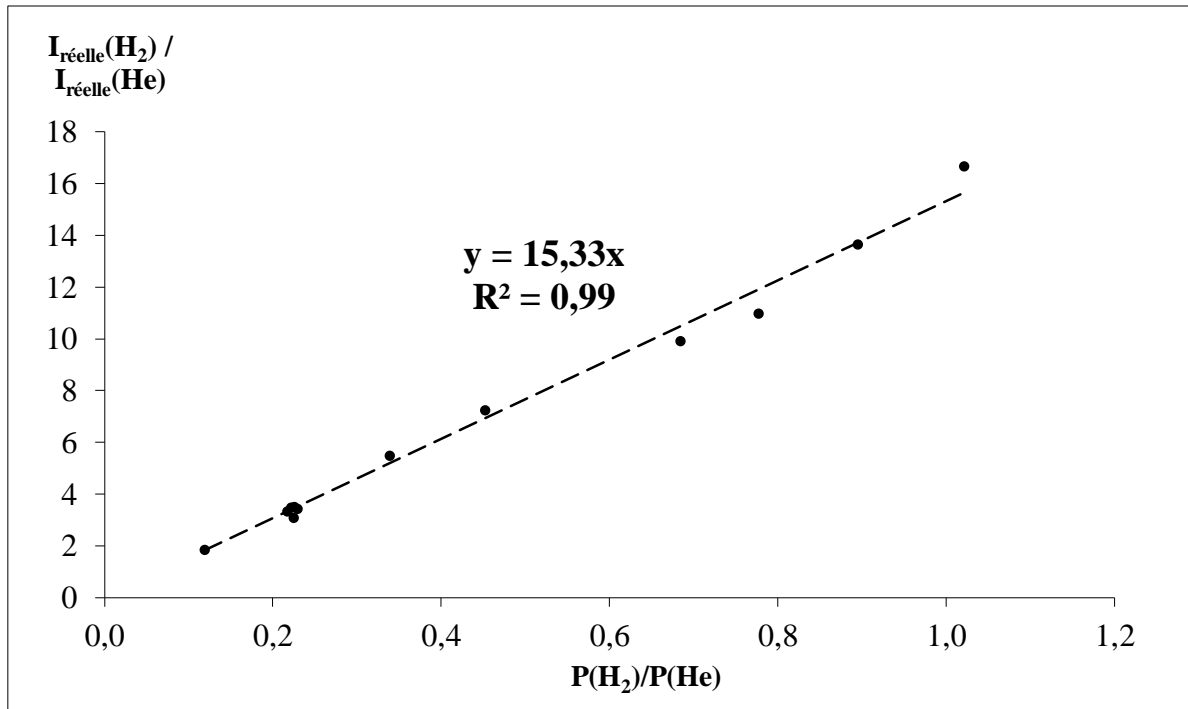


Figure II-21 : Droite d'étalonnage obtenue à partir de l'ensemble des valeurs des ordonnées à l'origine. La valeur de  $\delta$  est donnée par la pente de la droite.

Le tracé du rapport des intensités en fonction du rapport des pressions partielles dans la cellule  $\frac{I_{H_2}^{réelle}}{I_{He}^{réelle}} = f\left(\frac{P_{H_2}}{P_{He}}\right)$  donne une droite (Figure II-21) de pente  $\delta$  dont la valeur est comprise entre 15 et 20 selon les expériences.

Les échantillons sont irradiés dans la cellule du montage CIGALE en présence d'hélium à une pression mesurée précisément et voisine de 3 mbar. Les PE's émettent essentiellement de l'hydrogène au cours de l'irradiation. Après chaque pas d'irradiation, le mélange He/H<sub>2</sub> détendu est injecté vers le spectromètre de masse. Le rapport des signaux et la valeur de la constante  $\delta$  permettent de calculer la pression en hydrogène  $P_{H_2}$  dans la cellule à la fin de l'irradiation :

$$P_{H_2} = \frac{I_{H_2}^{réelle} * P_{He}}{I_{He}^{réelle} * \delta} \quad (\text{II-17})$$

Connaissant le volume de la cellule (3,3 cm<sup>3</sup>), le nombre de moles d'hydrogène est déterminé grâce à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} * V_{cellule}}{R * T} \quad (\text{II-18})$$

Le rendement radiochimique de formation d'hydrogène est ensuite donné par l'équation (II-19), dans laquelle  $D$  (Gy) est la dose d'irradiation et  $m$  (kGy) est la masse d'échantillon irradiée :

$$G_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{D * m} \quad (\text{II-19})$$

## II. Mise en forme et caractérisation des échantillons

Les PEs sont irradiés sous forme de films, notamment pour permettre la quantification des défauts radio-induits par spectroscopie IRTF, en mode transmission (CESIR). Dans ce cas, l'épaisseur de ces films est choisie de façon à ce que l'absorbance de la raie à  $965 \text{ cm}^{-1}$  (C=C TV) soit inférieure à 1,1 quelle que soit la dose d'irradiation. Pour cela, deux types de films ont été préparés : des films auto-supportés, obtenus par pressage à chaud, et des films très fins déposés sur substrat. L'épaisseur minimale obtenue avec la première méthode est voisine de  $15 \mu\text{m}$ . La seconde méthode est utilisée lorsque la concentration initiale en C=C de type *trans*-vinylène (TV) est élevée ( $> 3 \text{ mol.kg}^{-1}$ ).

La première section de cette partie décrit les deux méthodes de mise en forme des échantillons. Elle sera suivie par la présentation de la méthodologie appliquée pour la détermination de l'épaisseur spectroscopique des films auto-supportés de PEs. La troisième section expose la méthode de traitement des spectres infrarouge des films de polymères déposés sur substrats de silicium et des spectres contenant des franges d'interférence.

### 1. Mise en forme des polymères

Pour tous les types de rayonnements ionisants et quelles que soient les analyses effectuées, les échantillons se présentent sous forme de films dont les dimensions dépendent du défaut analysés d'une part et du montage expérimental utilisé d'autre part. Pour les irradiations dédiées à l'analyse de gaz, avec le dispositif CIGALE, les films sont pressés à chaud, leur épaisseur est d'environ  $50 \mu\text{m}$  et leur diamètre vaut  $20 \text{ mm}$ . Pour les irradiations affectées à l'analyse des défauts créés dans la chaîne, avec le dispositif CESIR, les films doivent avoir un diamètre de  $13 \text{ mm}$ . Le suivi par spectroscopie IRTF des défauts créés dans la chaîne macromoléculaire impose une épaisseur telle que les absorbances des raies de vibration aient des valeurs inférieures à 1,1. En effet, lorsque l'absorbance est trop élevée, l'écart à la linéarité du détecteur devient non négligeable.

Les films auto-supportés sont obtenus par pressage à chaud, tandis que les films supportés sont obtenus par spin-coating (étalement sur tournette).

#### a) Pressage à chaud

Le principe de la presse à chaud est d'appliquer une forte pression, qui correspond à une masse de l'ordre de la tonne, sur l'échantillon chauffé à une température légèrement supérieure à sa température de fusion. La poudre de polymère est placée dans un moule dont la hauteur disponible est réglable grâce à des entretoises et à des films de matériaux thermiquement stables (aluminium ou poly(éthylène téréphtalate)), en fonction de la température de mise en forme et de l'épaisseur recherchée.

Pour obtenir un film de surface homogène, celui-ci est refroidi rapidement, juste après le pressage, en posant l'empilement sur une surface froide. Le film est ensuite démoulé, découpé au diamètre souhaité puis pesé pour estimer son épaisseur,  $e_{pesée}$  :

$$e_{pesée} = \frac{4 * m}{\rho * \pi * d^2} \quad (\text{II-20})$$

La masse volumique  $\rho$  des PEs est choisie égale à  $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$  [4],  $m$  est la masse du film,  $d$  est le diamètre du film après découpe.

*A priori*, seule la hauteur disponible dans le moule, fixée par l'entretoise, impose l'épaisseur finale du film. Cependant, dans la pratique, nous avons remarqué que d'autres paramètres gouvernent l'épaisseur finale du film de polymère : la pression appliquée sur l'échantillon, la température de l'échantillon et le temps de pressage.

Pour obtenir des films suffisamment fins, adaptés à la quantification des insaturations par spectroscopie infrarouge, tous ces paramètres ont été optimisés pour chaque polymère. En effet, la concentration en insaturations a une influence sur la température de fusion des PEs, et donc sur la température de mise en forme. Celle-ci augmente lorsque la concentration en C=C TV diminue. Les valeurs typiquement choisies pour les PEs sont regroupées dans le Tableau II-3.

Paramètre de mise en presse	Valeur
Pression	6 tonnes
Température	100 °C – 130 °C
Durée application pression	30 s

*Tableau II-3 : Valeurs usuelles des paramètres de mise en presse des PEs.*

### **b) Spin-coating**

Le principe du spin-coating est basé sur l'amincissement par effet centrifuge d'une phase liquide visqueuse déposée sur un support en rotation rapide (de 100 tr.min<sup>-1</sup> à 6 000 tr.min<sup>-1</sup>). Le polymère à déposer est dissout dans un solvant volatil dont l'évaporation par rotation conduit à l'amincissement du film. Cette méthode permet d'atteindre des épaisseurs minimales de quelques dizaines de nanomètres. L'épaisseur des films déposés est fonction de la concentration de la solution, de la vitesse et des valeurs d'accélération des différentes étapes du dépôt. Pour des conditions de vitesse et d'accélération fixées, l'épaisseur augmente lorsque la concentration en polymère dans la solution augmente.

La Figure II-22 montre le spin-coater utilisé au CIMAP. Les dépôts peuvent être soit automatisés (température ambiante), soit manuels. Dans le cas des dépôts automatisés, la solution à déposer est placée dans la seringue d'injection. Au moment du dépôt sur le substrat, la solution visqueuse est poussée dans la filière d'injection par de l'air comprimé. Les épaisseurs obtenues au cours des dépôts automatisés sont très reproductibles. L'injection manuelle est utilisée lorsque les solutions à déposer sont très concentrées, ou pour des dépôts à des températures supérieures à la température ambiante.

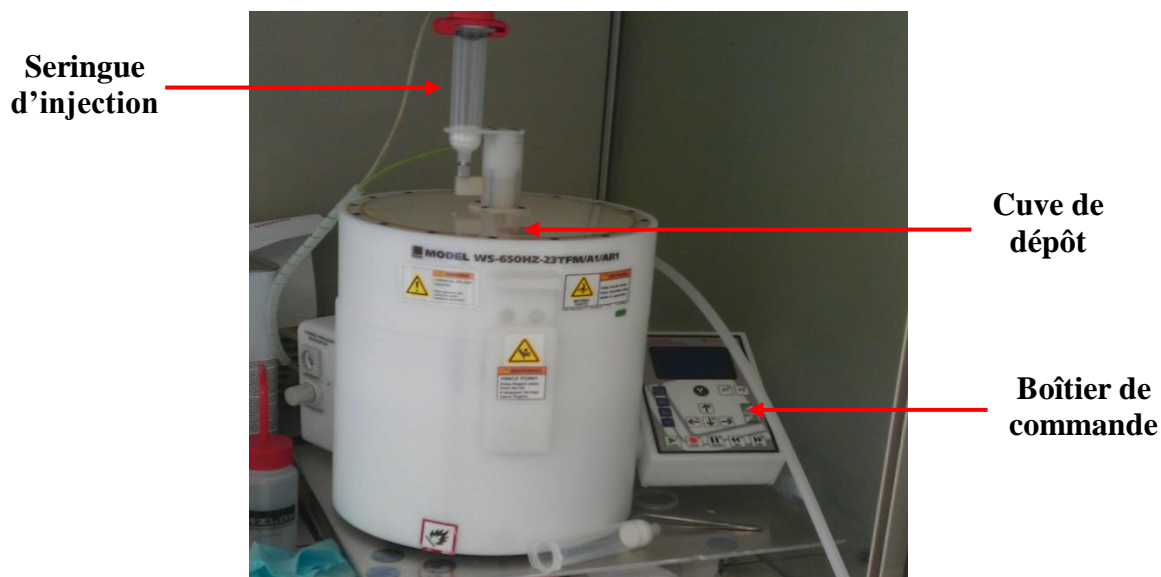


Figure II-22 : Spin-coater utilisé au CIMAP, modèle WS-650HZ-23TFM/A1/AR1 de la marque Laurell®.

Dans le cas des polymères étudiés ici, la phase liquide est une solution de polymère dans un solvant organique aromatique, et le substrat est un disque de silicium de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

La phase de dépôt et d'affinement par rotation se déroule selon plusieurs étapes (Tableau II-4), auxquelles sont associés des paramètres réglables tels que la durée, la vitesse de rotation du substrat et l'accélération. Le dépôt de la solution visqueuse sur le substrat peut être dynamique (substrat mobile) ou statique (substrat fixe).

Etape	Rôle	Paramètres réglables		
		Durée	Vitesse (tr.min <sup>-1</sup> )	Accélération (tr.min <sup>-2</sup> )
0	Dépôt de la solution sur le substrat	$\Delta t_0$	$\omega_0$	$a_0$
1	Homogénéisation de l'épaisseur	$\Delta t_1$	$\omega_1$	$a_1$
2	Fixation de l'épaisseur	$\Delta t_2$	$\omega_2$	$a_2$
3		$\Delta t_3$	$\omega_3$	$a_3$
4	Affinement et début du séchage	$\Delta t_4$	$\omega_4$	$a_4$

Tableau II-4 : Etapes de dépôt par spin-coating, leur rôle, leurs paramètres.

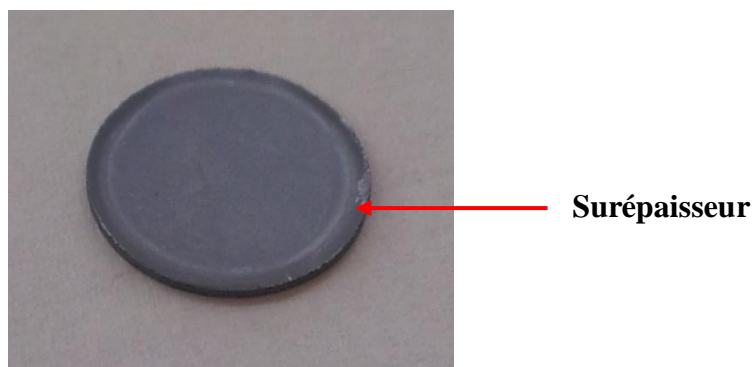
Le polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier est le seul polymère de notre panel à avoir nécessité un dépôt par spin-coating, du fait de sa concentration en C=C TV élevée (17,6 mol.kg<sup>-1</sup>). Ce polymère est soluble à température ambiante dans le chloroforme. Toutefois, ce solvant très volatil n'est pas adapté à une utilisation pour des dépôts par spin-coating. En effet, pour obtenir des échantillons homogènes, l'évaporation du solvant ne doit pas être trop rapide. De même, l'utilisation d'un mélange cyclohexane/toluène (1/1 v/v) n'a pas permis l'obtention de films homogènes (surfaces irrégulières). Suite aux travaux de M. Rameaux [5] sur le dépôt de polyisoprène, nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'un mélange de solvants incluant le trichlorobenzène. Ce dernier ne s'évaporant pas complètement pendant l'étape d'affinement par rotation, les films résultants présentent une surface régulière.

Une masse de 250 mg de polybutadiène a été solubilisée dans 5 mL d'un mélange ortho-xylène/toluène/trichlorobenzène (6/5/1 v/v/v), porté à 50 °C afin d'obtenir un film de l'ordre de 1-2 µm d'épaisseur (M. Rameaux [5], S. Baousous [6]). La solution obtenue a été déposée, dans les conditions regroupées dans le Tableau II-5, sur un substrat de silicium maintenu à température ambiante. Les premiers dépôts sur substrat à température ambiante ont conduit à des films opaques, cassants et de surface irrégulière. Le préchauffage du substrat et de la pipette de prélèvement à une température de 100 °C, proche de la température de fusion du polybutadiène (96 °C), a conduit à des dépôts homogènes en surface et en épaisseur, et cohésifs. Le dépôt se fait manuellement pour éviter le refroidissement de la solution dans la filière d'injection, essentiellement adaptée aux dépôts à température ambiante. Le spin-coater utilisé ne disposant pas d'un système de chauffage intégré, le substrat et le support mobile ont été préchauffés en étuve.

Etape	Rôle	Paramètres réglables		
		Durée	Vitesse (tr.min <sup>-1</sup> )	Accélération (tr.min <sup>-2</sup> )
0	Dépôt manuel de la solution sur le substrat	**	0	**
1	Homogénéisation de l'épaisseur	5 s	950	500
2	Fixation de l'épaisseur	1 s	1 010	500
3		1,5 s	1 200	1 000
4	Affinement et début du séchage	59 s	1 500	1 000

Tableau II-5 : Valeurs des paramètres de dépôt pour le polybutadiène.

Après le dépôt, les films sur substrats sont séchés dans une étuve sous vide à température ambiante pendant 24 h, pour évaporer le solvant résiduel. La Figure II-23 montre un film de polybutadiène sur substrat de silicium. L'épaisseur du film est homogène sur un rayon suffisamment élevé pour des analyses par spectroscopie IRTF en transmission.



*Figure II-23 : Film de polybutadiène déposé sur un substrat de silicium de diamètre 13 mm. L'épaisseur, voisine de  $1,5 \mu\text{m}$  sur la majorité de la surface, est plus élevée sur les bords du substrat.*

L'épaisseur des films déposés est obtenue par spectroscopie infrarouge selon la méthode présentée dans la section II-2 ci-après.

## **2. Détermination de l'épaisseur des films de polymères**

Les spectres infrarouge des films de PEs ont été acquis en mode transmission, avec une lumière polarisée dans le plan d'incidence, en incidence normale ( $0^\circ$ ) et à l'angle de Brewster ( $55^\circ$ ).

Lorsque le rayonnement infrarouge est polarisé dans le plan d'incidence, l'intensité des franges d'interférences formées par les interfaces du film est maximale à  $0^\circ$ . En effet, si les interfaces polymère/air (films auto-supportés) ou les interfaces polymère/air et polymère/substrat (films sur substrats) sont planes et parallèles, le film se comporte comme un système interférentiel de Fabry-Pérot. Les fractions de faisceau infrarouge réfléchies sur ces interfaces subissent une différence de marche  $2 \cdot n \cdot e_{\text{spectro}}$  et induisent des interférences constructives ou destructives lorsqu'elles se rejoignent au niveau du détecteur. Les grandeurs  $n$  et  $e_{\text{spectro}}$  représentent respectivement l'indice de réfraction et l'épaisseur spectroscopique du matériau. La Figure II-24 montre le spectre d'un film de PE, acquis à  $0^\circ$ , présentant des franges d'interférences dans la région  $4\,500 - 5\,400 \text{ cm}^{-1}$ .

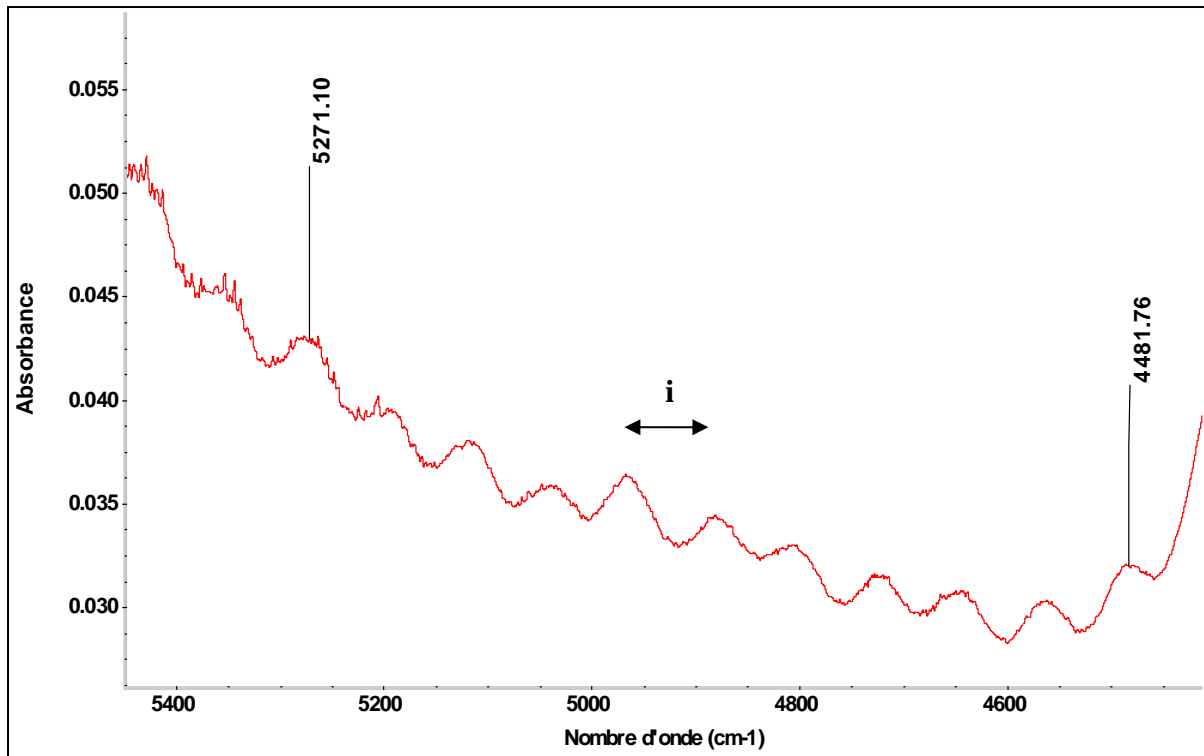


Figure II-24 : Spectre infrarouge en transmission d'un film de PE, acquis à un angle de  $0^\circ$  en lumière polarisée. La valeur de  $i$  est obtenue en mesurant la différence de nombre d'onde entre deux maxima (ou deux minima) successifs.

Connaissant l'indice de réfraction,  $n$ , du polymère, la différence de nombre d'onde,  $i$ , entre deux franges successives renseigne sur l'épaisseur spectroscopique du film :

$$e_{spectro} = \frac{1}{2 * n * i} \quad (\text{II-21})$$

Lorsqu'il est possible de mesurer plusieurs fois l'interfrange, comme dans le cas de la Figure II-24, la valeur de l'interfrange utilisée dans le calcul de l'épaisseur spectroscopique correspond à la moyenne arithmétique des interfranges.

Pour annuler ces interférences qui faussent la mesure des absorbances des raies d'absorption, les spectres sont acquis à l'angle de Brewster. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique est envoyé sur une surface plane, l'angle de Brewster correspond à l'angle pour lequel le faisceau réfléchi est nul lorsque le rayonnement incident est polarisé dans le plan d'incidence. Dans le cas où le faisceau incident n'est pas polarisé, le faisceau réfléchi est polarisé à l'angle de



Brewster. La formule de Snell-Descartes permet de calculer l'angle de Brewster à partir de l'indice de réfraction du matériau traversé :

$$n_1 * \sin(\theta_1) = n_2 * \sin(\theta_2) \quad (\text{II-22})$$

$n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction de l'air et du matériau respectivement,  $\theta_1$  est l'angle du faisceau incident,  $\theta_2$  est l'angle du faisceau réfracté (voir Figure II-25).

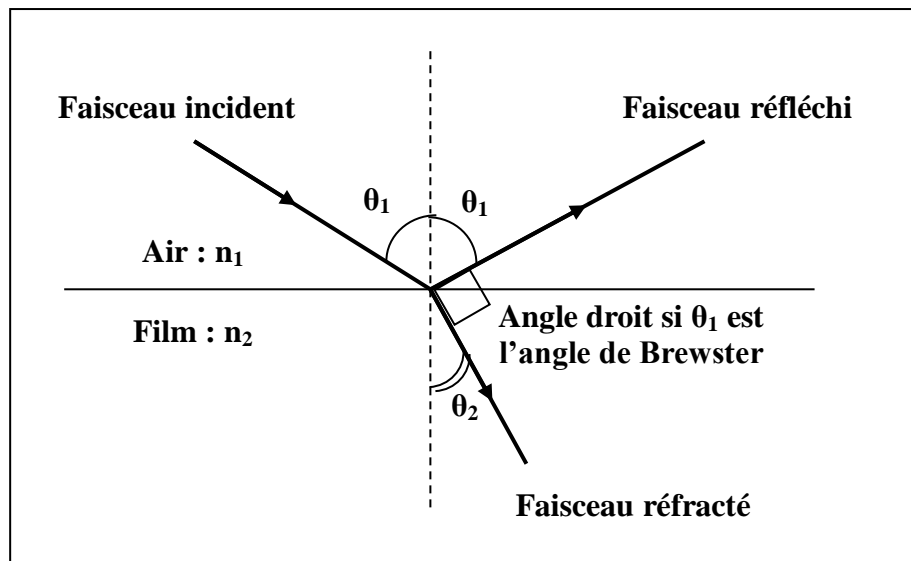


Figure II-25 : Réflexion et réfraction d'un faisceau électromagnétique à l'interface entre l'air et un film de polymère.

Les faisceaux réfléchi et réfracté formant un angle droit à l'angle de Brewster, l'équation (II-22) devient :

$$\sin(\theta_2) = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1\right) = \cos(\theta_1) \quad (\text{II-23})$$

D'où :

$$\theta_1 = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (\text{II-24})$$

Pour les PE dont l'indice de réfraction vaut 1,607 (voir chapitre 3), l'angle de Brewster est voisin de  $55^\circ$ . L'angle de réfraction  $\theta_2$  est alors égal à  $30,6^\circ$  (II-22). L'épaisseur

spectroscopique à 55°,  $e_{55}$ , est alors reliée à l'épaisseur spectroscopique à 0°,  $e_0$ , par la relation :

$$e_{55} = \frac{e_0}{\cos(\theta_2)} = \frac{e_0}{0,86} \quad (\text{II-25})$$

Pour tous les PEs, des droites d'étalonnage représentant l'évolution de l'absorbance de la raie à 965  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'épaisseur spectroscopique du film ont été tracées à partir de films dont l'épaisseur varie entre 20  $\mu\text{m}$  et  $e_{\text{max}}$  ( $e_{\text{max}}$  dépendant de la concentration initiale en C=C TV) [7]. L'utilisation de la pente de cette droite et de l'absorbance de la raie à dose d'irradiation nulle,  $A_{965}(0)$ , permet de déterminer l'épaisseur spectroscopique de l'échantillon qui sera irradié (Figure II-26).

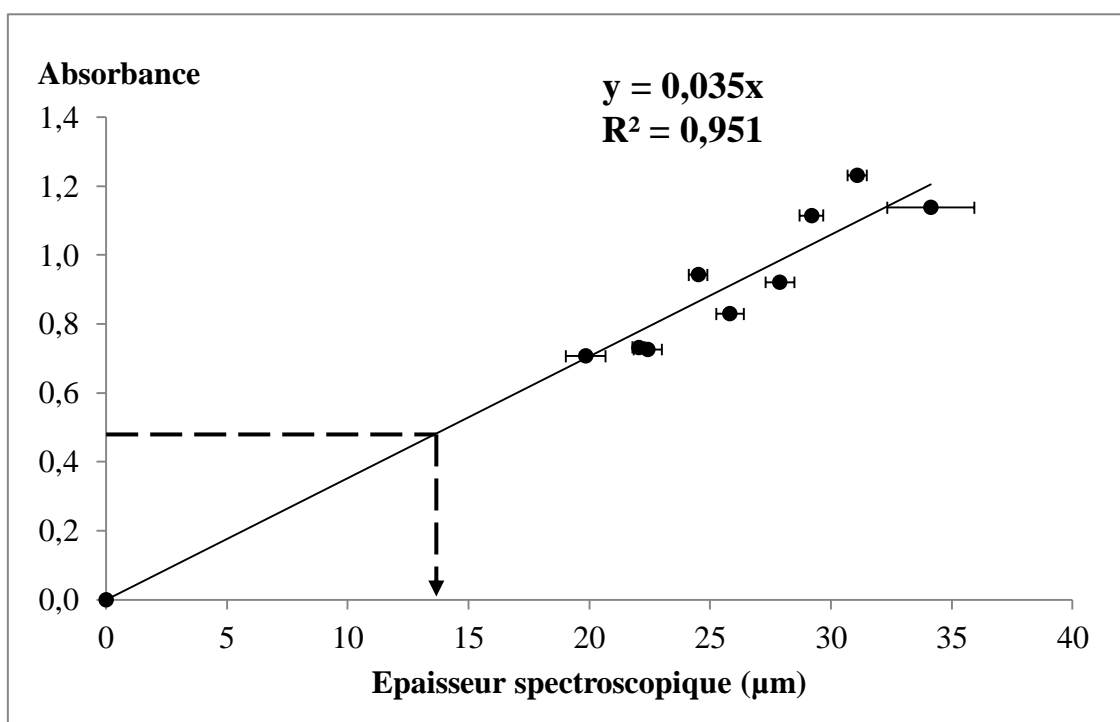


Figure II-26 : Droite d'étalonnage représentant les variations de l'absorbance de la raie à 965  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'épaisseur spectroscopique du film. Cas du PE de concentration initiale en C=C de type TV égale à 2,39  $\text{mol.kg}^{-1}$ .

Dans le cas particulier du PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, qui ne contient initialement aucune insaturation C=C de type *trans*-vinylène, l'épaisseur spectroscopique est obtenue à partir des franges d'interférence (II-21). Quand elles sont absentes, l'aire de l'ensemble des raies de

combinaisons de vibrations des groupements  $\text{-CH}_2\text{-}$  situées entre  $4\,000$  et  $4\,400\text{ cm}^{-1}$  (voir chapitre 3) permet de remonter à l'épaisseur spectroscopique (Figure II-27). Le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs vaut  $\frac{\text{Aire}}{e_{\text{spectro}}} = 0,62\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ . Il a été déterminé à partir d'une droite d'étalonnage représentant l'évolution de l'aire de ces raies en fonction de l'épaisseur spectroscopique déterminée à partir des franges d'interférences.

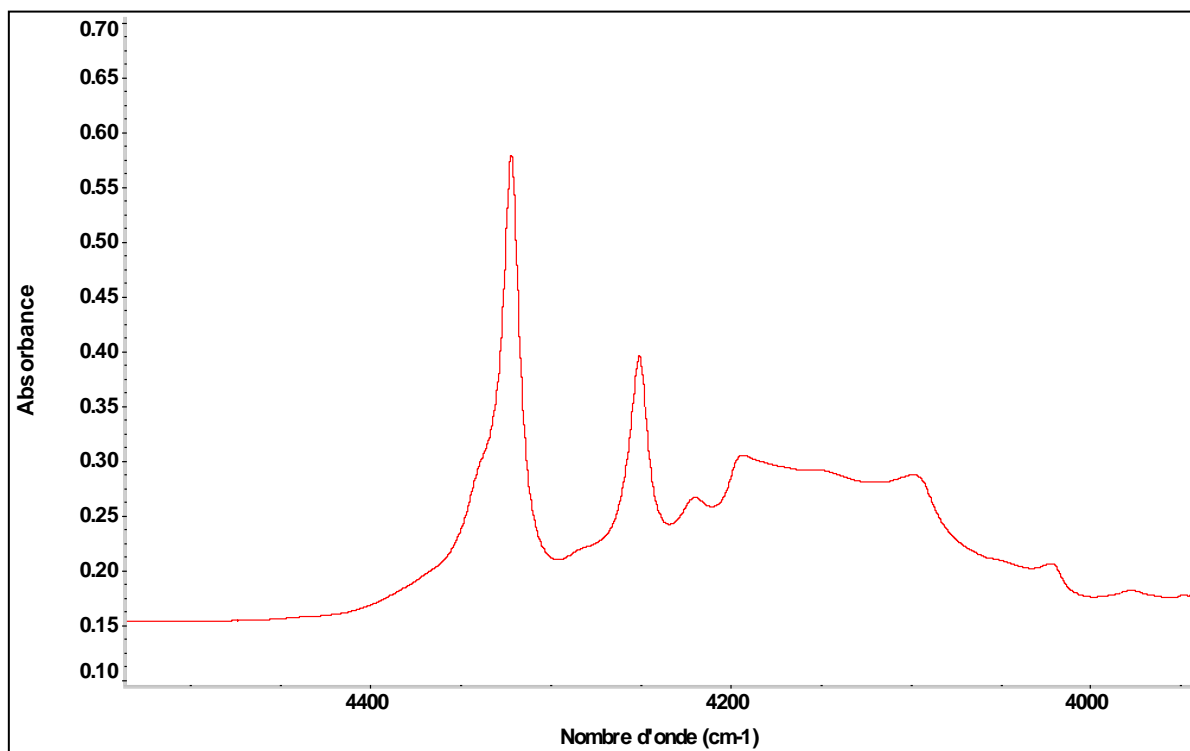


Figure II-27 : Spectre IRTF d'un film de PE ATO hydrogéné. Région  $4\,000\text{-}4\,400\text{ cm}^{-1}$ . Ensemble de raies dont l'aire est proportionnelle à l'épaisseur spectroscopique du film.

### 3. Cas des films déposés sur substrat : polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier

Comme nous venons de le voir, l'angle de Brewster dépend de l'indice de réfraction du matériau traversé par le rayonnement électromagnétique. L'indice de réfraction du silicium (3,497) étant très différent de celui des PE, les franges d'interférence dues au substrat de silicium ne s'annulent pas à  $55^\circ$ . Sur la Figure II-28, ces franges d'interférence apparaissent sous la forme d'un épaississement de la ligne de base dans le domaine spectral allant de  $650$  à  $3\,500\text{ cm}^{-1}$  (Figure II-29).

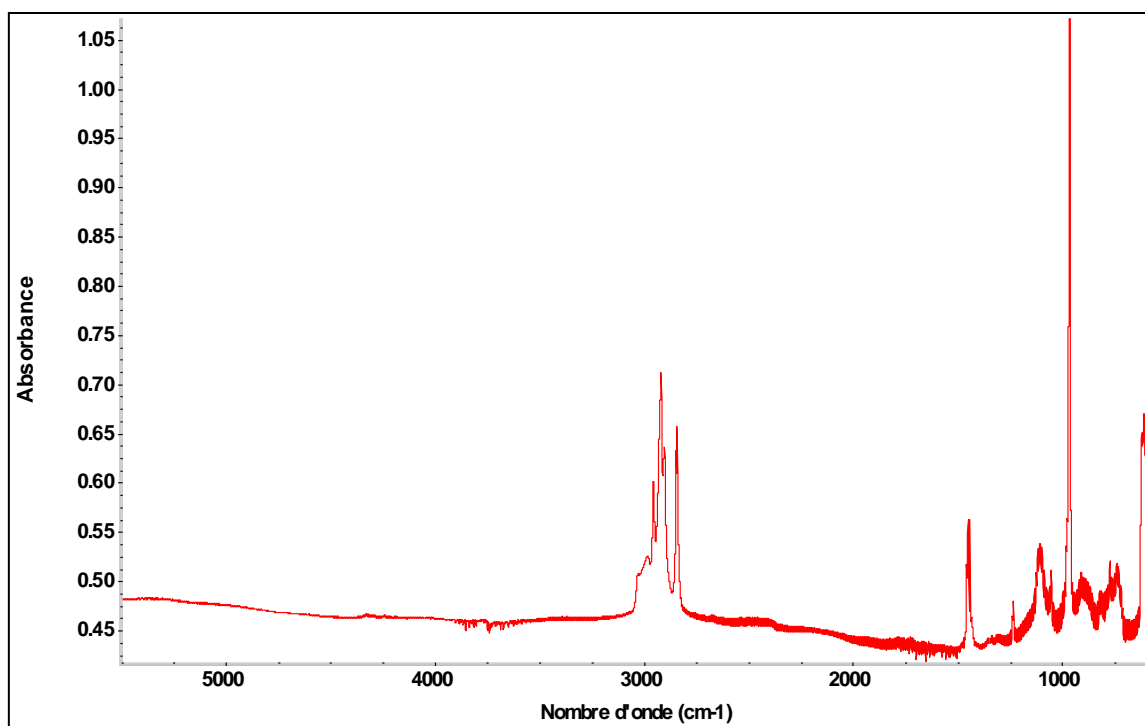


Figure II-28 : Spectre infrarouge d'un film de polybutadiène sur substrat de silicium, enregistré à 55°. La ligne de base semble épaissie par les franges.

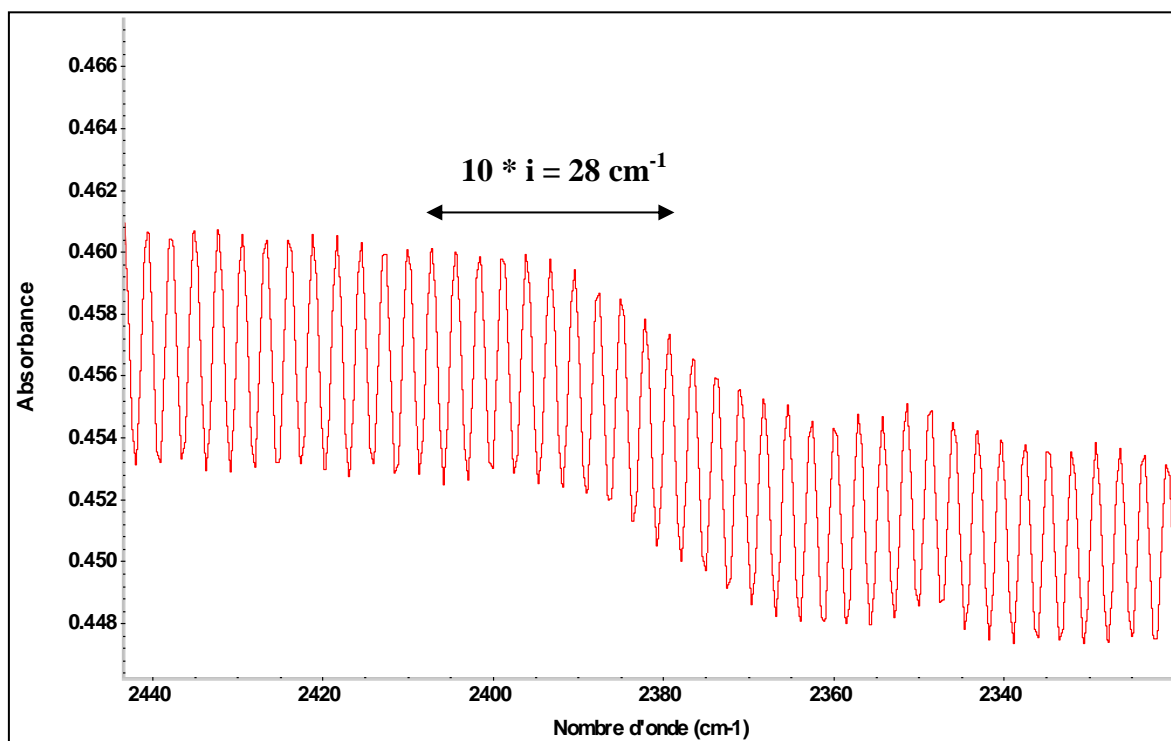


Figure II-29 : Agrandissement de la ligne de base : franges d'interférences dues au support de silicium :  $i = 2,8 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour s'affranchir de ces franges, visibles à  $0^\circ$  et à  $55^\circ$ , il est nécessaire de retraiter les interférogrammes des spectres. La Figure II-30 montre l'interférogramme du spectre de la Figure II-28. Les pics satellites situés de part et d'autre du pic principal sont dus aux interférences créées par le substrat en silicium. Le logiciel Omnic<sup>®</sup> permet de les supprimer en remplaçant ces zones par des lignes droites. Le spectre retraité montre alors une ligne de base fine, permettant de mesurer les absorbances des raies d'intérêt (Figure II-31).

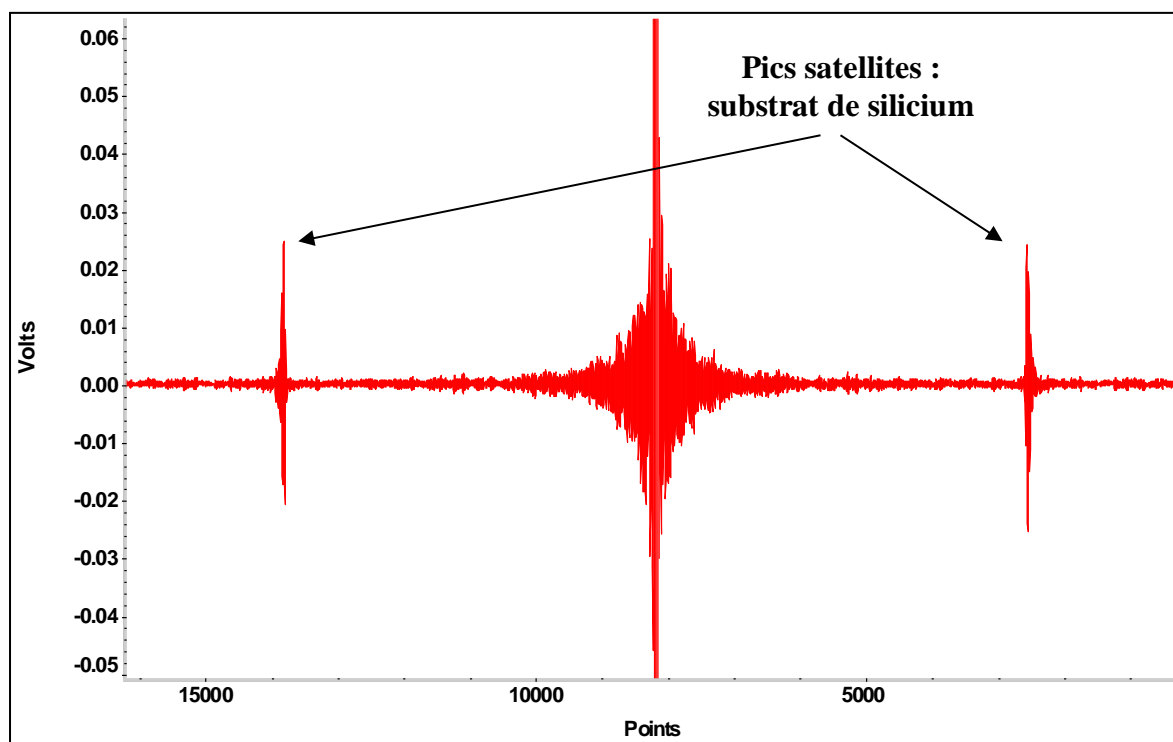


Figure II-30 : Interférogramme d'un spectre de polybutadiène sur substrat de silicium, acquis à  $55^\circ$ .

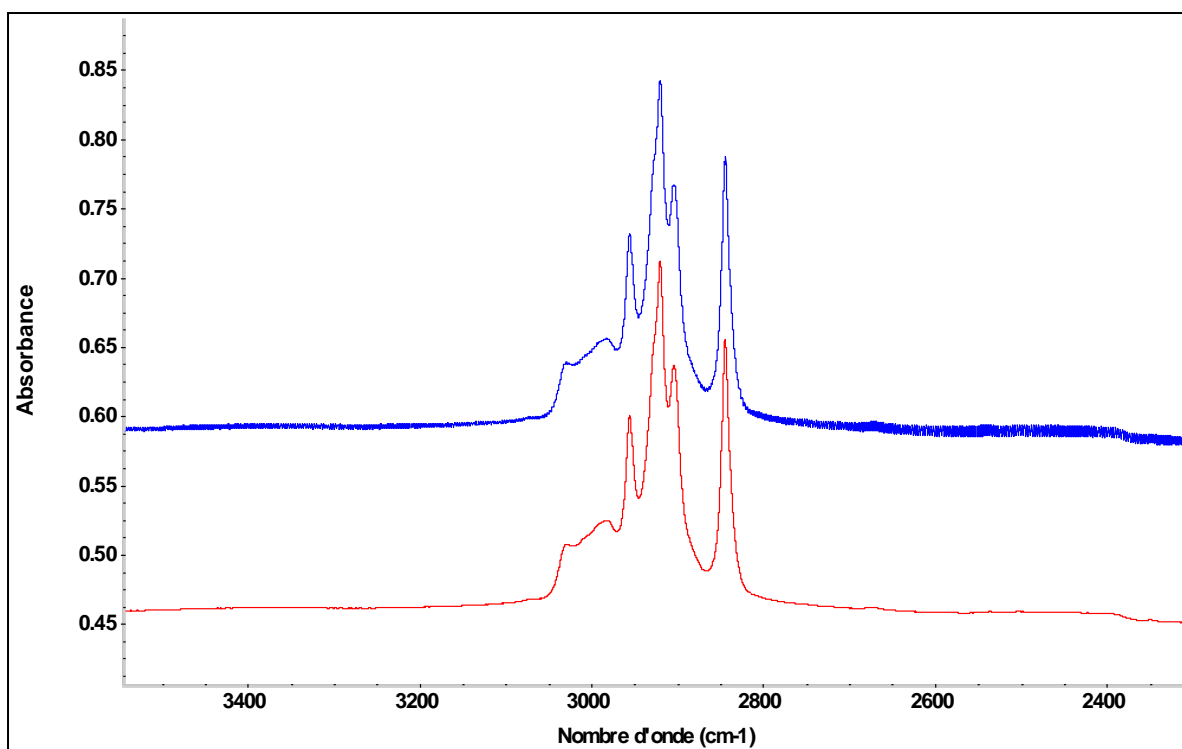


Figure II-31 : Spectre de polybutadiène sur substrat de silicium, acquis à  $55^\circ$ , avant traitement (en haut) et après traitement (en bas) de l'interférogramme. Le traitement affine la ligne de base par soustraction des interférences liées au substrat.

Comme pour les films auto-supportés, le calcul de l'épaisseur spectroscopique des films de polybutadiène supportés sur substrats de silicium se fait à partir des franges d'interférences dues aux faces parallèles du film apparaissant à l'angle d'incidence de  $0^\circ$  (II-21). D'après la Figure II-32, nous pouvons remarquer que ces franges sont très larges puisque l'épaisseur du film, inversement proportionnelle à l'interfrange, est très petite. Le spectre ne présentant qu'une unique interfrange, les valeurs de  $i$  et de  $e_{spectro}$  obtenues sont imprécises.

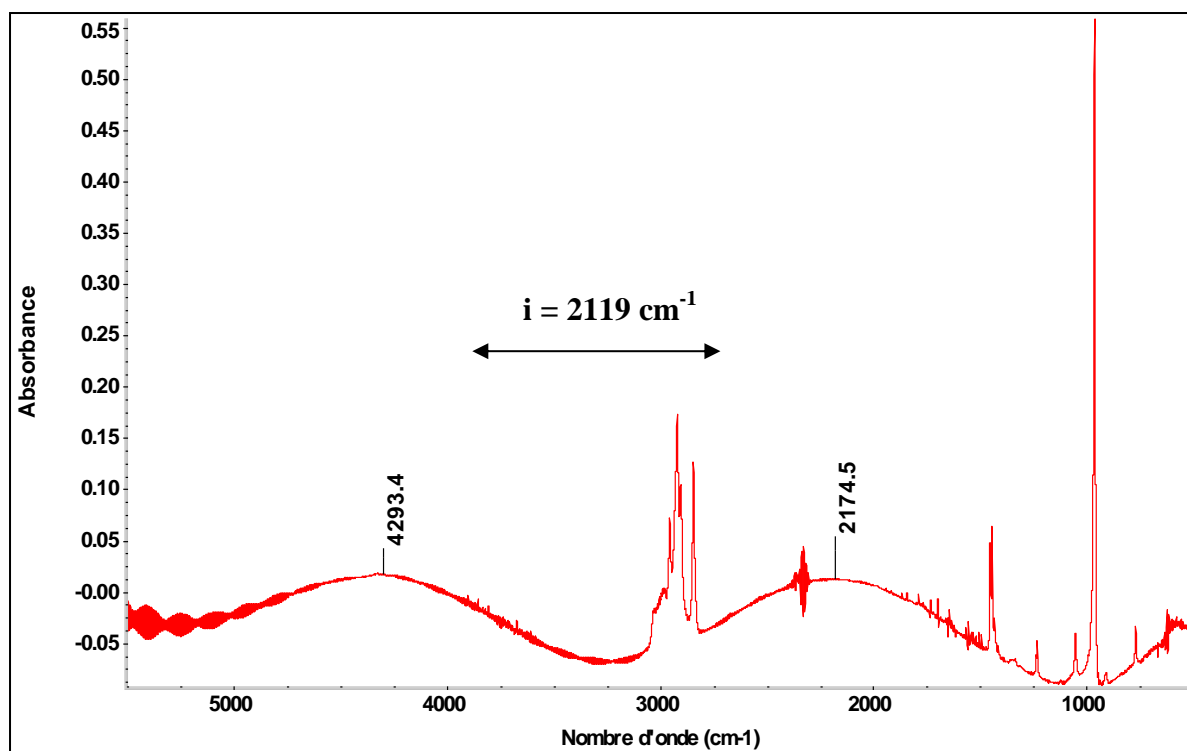


Figure II-32 : Spectre infrarouge d'un film de polybutadiène sur substrat de silicium, acquis à 0°, après traitement des interférences dues au substrat et soustraction du spectre du substrat seul.

Le Tableau II-6, regroupant les épaisseurs spectroscopiques déterminées par cette méthode, montre la reproductibilité des épaisseurs des films obtenus par spin-coating.

Numéro film	Epaisseur spectroscopique ( $\mu\text{m}$ )
1	$1,52 \pm 0,07$
2	$1,53 \pm 0,06$
3	$1,47 \pm 0,05$
4	Frangé de mauvaise qualité
5	Frangé de mauvaise qualité
6	$1,54 \pm 0,06$

Tableau II-6 : Epaisseurs spectroscopiques des films de polybutadiène déposés sur substrats de silicium.

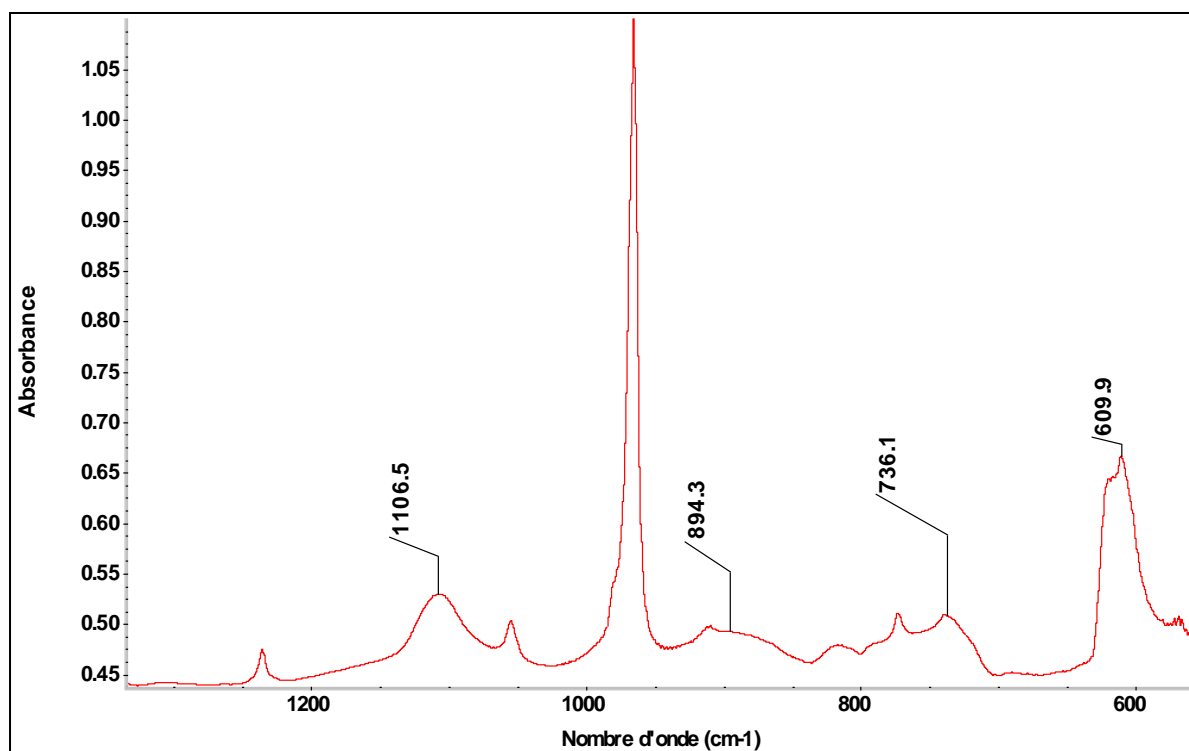


Figure II-33 : Spectre de polybutadiène sur substrat de silicium, acquis à 55°, après traitement des interférences dues au substrat.

Outre la présence des interférences, le silicium n'est pas transparent à l'infrarouge sur toute la gamme de longueur d'onde balayée. En effet, vers les bas nombres d'onde, quelques raies sur les spectres des films de polybutadiène sont attribuées aux vibrations des liaisons Si-O de l'oxyde de silicium inévitablement présent à la surface des substrats (Figure II-33).

Pour la quantification des groupements chimiques, ces raies sont supprimées par soustraction, au spectre de polybutadiène traité, du spectre du substrat seul acquis à 55° et dont les interférences dues au substrat sont également traitées. La Figure II-34 montre un spectre de polybutadiène avant et après la soustraction du spectre du substrat seul. Sur ce dernier spectre, les mesures des absorbances des raies sont alors possibles.



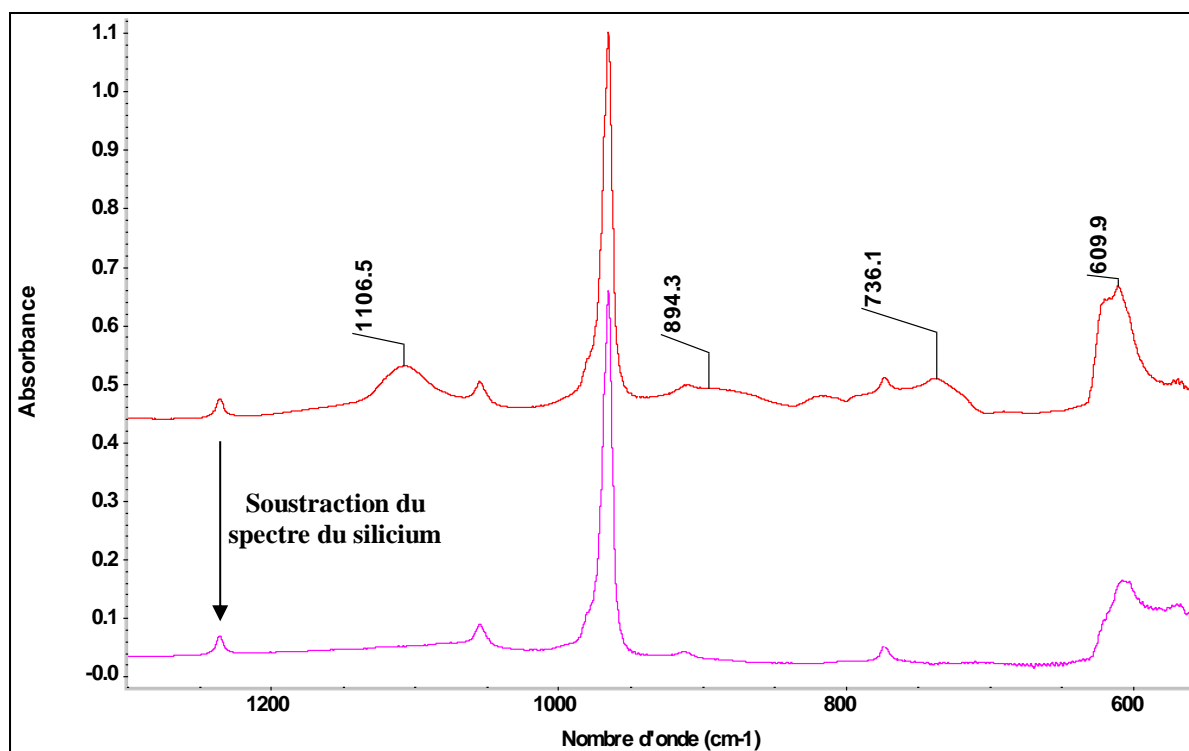


Figure II-34 : Spectre de polybutadiène sur substrat de silicium, après traitement des interférences, avant (en haut) et après (en bas) soustraction du spectre du substrat.

### III. Irradiation : caractéristiques des faisceaux et conditions d'irradiation

Les PEs ont été irradiés avec deux types de faisceaux, que sont les faisceaux qui induisent un pouvoir d'arrêt électronique faible (rayonnements gamma, électrons), et les faisceaux qui induisent des pouvoirs d'arrêt élevés (ions lourds), dans le polymère.

Aux faibles TEL, les échantillons de PEs ont été irradiés à faible dose pour le suivi de l'évolution de  $G_{H_2}(0)$  en fonction du taux natif de C=C de type *trans*-vinylène. Les irradiations aux fortes doses, avec des faisceaux d'électrons d'énergie 1 MeV, avaient pour but d'étudier l'évolution de  $G_{H_2}$  et l'évolution des insaturations initiales en fonction de la dose.

Pour observer l'effet du pouvoir d'arrêt sur le comportement des PEs sous irradiation, certains PEs ont été irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de 12,6 MeV/A et des ions  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  de 87 MeV/A, correspondant à des pouvoirs d'arrêt de 4 MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup> et de 2,6 MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup> respectivement.

Quel que soit le faisceau utilisé au cours de cette étude, l'interaction entre le rayonnement incident et la cible est essentiellement électronique. Le pouvoir d'arrêt nucléaire est donc négligeable.

Dans cette section, dédiée à la présentation des conditions d'irradiation, nous présenterons 1) les procédures de dosimétrie utilisées pour chaque installation, 2) les méthodes de calcul des rendements radiochimiques des produits de radiolyse.

### **1. Faibles TEL**

Les irradiations avec des rayonnements gamma ont été effectuées par la société IONISOS. Les échantillons utilisés dans le cadre de ces irradiations se présentent sous la forme de films fins introduits dans des ampoules en verre scellées, d'un volume voisin de 10 cm<sup>3</sup>, sous une pression d'hélium de 800 mbar. Chaque PE a été irradié à deux doses : 75 kGy et 130 kGy. Les gaz de radiolyse ont été analysés *ex situ* par spectrométrie de masse au LRMO (voir partie I-1-e-iii). La dosimétrie est réalisée par IONISOS à l'aide de dosimètres opto-chromiques (Red Perspex<sup>®</sup>) changés régulièrement. Les ampoules sont placées sur des portoirs et, pour une dosimétrie plus précise, au moins un dosimètre est placé sur chaque portoir.

Les irradiations aux électrons ont été effectuées au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI), à Palaiseau, sur l'accélérateur d'électrons SIRIUS. Cet équipement délivre des électrons d'énergie comprise entre 150 keV et 2,5 MeV, avec possibilité de balayage du faisceau.

La dosimétrie sur cet accélérateur n'est pas aisée pour les dispositifs expérimentaux CESIR et CIGALE, car la distance entre le point de balayage du faisceau et l'échantillon est relativement élevée. La dosimétrie dépend du dispositif. En effet, ils ont été installés sur deux lignes de faisceaux d'électrons différentes. La dosimétrie a nécessité une demi-journée pour chaque dispositif. Les deux sous-sections suivantes décrivent comment la dosimétrie a été effectuée, pour le dispositif CESIR, puis pour le dispositif CIGALE.

#### **a) Dosimétrie CESIR**

La dosimétrie CESIR, sur SIRIUS, a été faite en deux temps. Dans un premier temps, pour connaître approximativement les doses d'irradiation, nous avons effectué un étalonnage reliant le courant machine,  $I_{mach}$ , au courant lu par une cage de Faraday,  $I_{cage}$ , positionnée à la place des échantillons (Figure II-35).

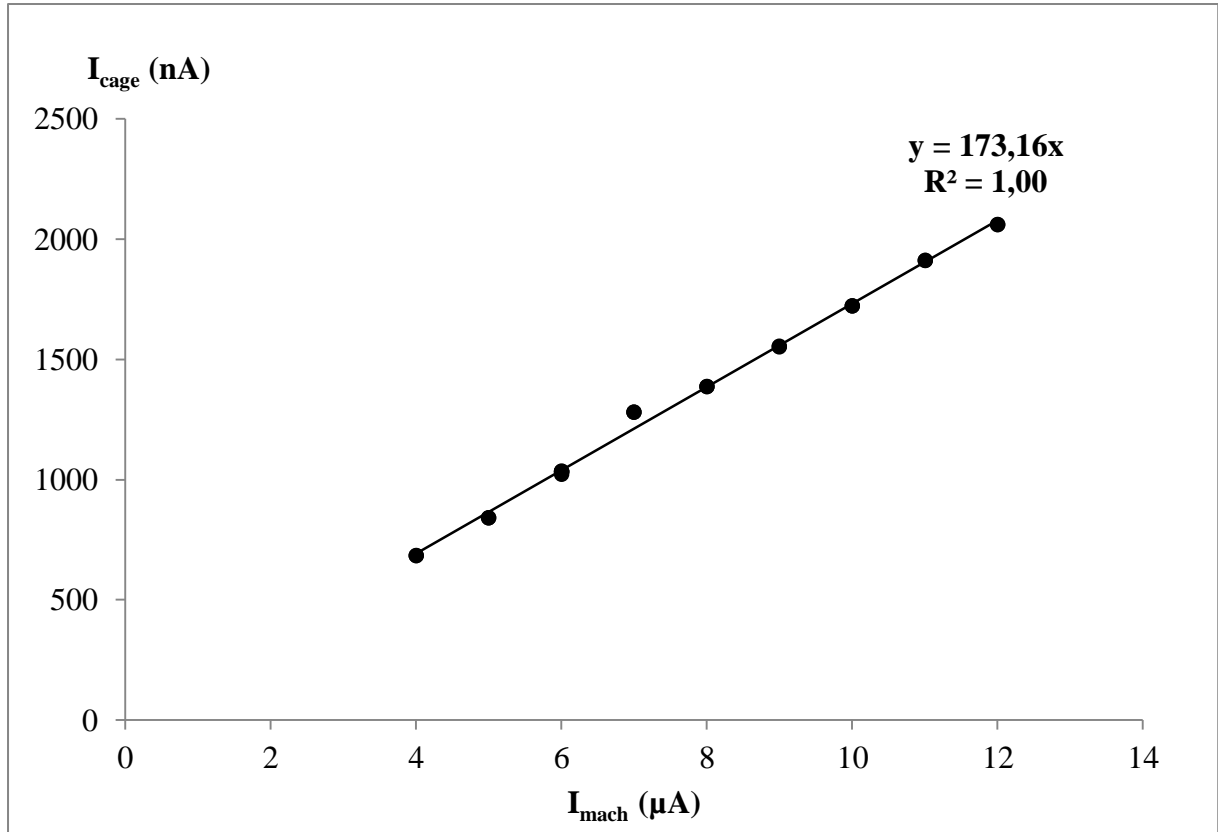


Figure II-35 : Etalonnage entre le courant machine et le courant de la cage de Faraday. Les deux courants sont proportionnels.

L'objectif de cette calibration est de connaître, à tout moment de l'irradiation, le flux d'électrons  $\Phi$  (en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) arrivant sur les échantillons. Ce dernier est relié au débit de dose  $DD$  (en  $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ), dont l'intégration temporelle donne la dose déposée,  $D$ , par l'équation (II-26). Lorsque l'énergie des électrons est de 1 MeV, le pouvoir d'arrêt vaut  $2 \cdot 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ .

$$DD = \frac{dD}{dt} = 1,602 \cdot 10^{-7} * TEL * \Phi \quad (\text{II-26})$$

Le flux d'électrons  $\Phi$  est lié à la densité de courant au niveau de la cible,  $J$  (en  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), et à la charge élémentaire,  $q$ , qui vaut  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

$$\Phi = \frac{J}{q} \quad (\text{II-27})$$

Le courant au niveau de l'échantillon,  $I_{éch}$ , est donné par la cage de Faraday installée à la place du porte-échantillon. La densité de courant au niveau de l'échantillon est ensuite calculée grâce à la relation (II-28) :

$$J = \frac{I_{éch}}{S_{éch}} = \frac{I_{cage}}{S_{cage}} \quad (\text{II-28})$$

$S_{éch}$  et  $S_{cage}$  sont les surfaces irradiées (en  $\text{cm}^2$ ) de l'échantillon et de la cage de Faraday, respectivement. Le flux d'électrons au niveau de la cible est donné par :

$$\Phi = \frac{I_{éch}}{S_{éch} * q} \quad (\text{II-29})$$

La surface de la cage de Faraday de diamètre 3 cm vaut  $7,07 \text{ cm}^2$ . La combinaison des trois équations précédentes et la connaissance du coefficient de la droite  $\frac{I_{cage}}{I_{mach}} = 173 \text{ nA}/\mu\text{A}$  donnent accès au facteur de multiplication entre le courant machine,  $I_{mach}$ , et le débit de dose,  $DD$ , reçu par les échantillons :

$$\frac{DD}{I_{mach}} = K_{CESIR} = 48,99 \text{ (Gy} \cdot \text{s}^{-1})/\mu\text{A} \quad (\text{II-30})$$

Cette première dosimétrie est approximative car la stabilité du faisceau, en intensité et en position, ne peut être vérifiée rapidement au cours des expériences d'irradiation. Cependant, elle permet d'irradier les PEs avec des pas de dose de l'ordre de grandeur souhaité.

Pour affiner cette dosimétrie et ainsi connaître précisément les doses reçues par les polymères, nous avons utilisé des films de l'échantillon de référence de notre étude, irradiés avec des photons gamma.

L'échantillon de référence, le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, est un polyéthylène dépourvu d'insaturations. Trois films irradiés à 75 kGy et trois films irradiés à 130 kGy, avec des rayons  $\gamma$ , ont été analysés par spectroscopie IRTF, dans le but de déterminer la concentration en C=C radio-induites dans chacun des films. Nous en avons déduit le rendement radiochimique initial de formation des C=C,  $G_{C=C}(0)$ , pour les quatre films dont la mesure de l'épaisseur spectroscopique était possible. La moyenne des quatre valeurs obtenues est :

$$\begin{aligned}
G_{C=C}(0)_{gamma} &= \frac{[C=C]}{D} \\
&= 1,54 \cdot 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}
\end{aligned}
\tag{II-31}$$

Pour l'expérience d'irradiation aux électrons avec CESIR, nous avons donc multiplié les doses déterminées en première intention par un facteur multiplicatif égal à 1,39, de façon à obtenir un rendement radiochimique initial de création de C=C TV dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné  $G_{C=C}(0)_{\text{électrons}}$  égal à  $1,54 \cdot 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . La méthode utilisée pour le calcul de  $G_{C=C}(0)$  est détaillée dans la section III-4.

### b) Dosimétrie CIGALE

Comme dans le cas précédent, la dosimétrie CIGALE, sur SIRIUS, a été faite en deux temps. Dans un premier temps, nous avons estimé les doses d'irradiation avec une dosimétrie basée sur la connaissance de  $G_{H_2}(0)$  du PE ATO<sup>®</sup> irradié avec des photons gamma (IONISOS). Le choix d'utiliser le PE ATO<sup>®</sup> à la place du polymère de référence, PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, est d'ordre pratique. En effet, ce matériau était disponible en quantité suffisante, tandis que le polymère de référence (PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné), disponible en quantité limitée, devait être économisé pour des irradiations et analyses ultérieures.

La détermination des doses d'irradiation requiert trois étapes successives. Dans un premier temps, le PE ATO<sup>®</sup> a été utilisé comme étalon. Il a été irradié à faible dose, sachant que le rendement radiochimique d'hydrogène à 75 kGy, préalablement déterminé lors des irradiations avec des rayons gamma, vaut  $3,846 \cdot 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . A partir de la quantité d'hydrogène mesurée par spectrométrie de masse après cette irradiation, et de cette valeur de  $G_{H_2}(0)$ , nous avons calculé la dose réelle,  $D_{\text{réelle}}$ , déposée dans l'échantillon (II-19).

La deuxième étape, qui complète la première, est l'étalonnage en intensité de courant sur la ligne de faisceau. Pour ce faire, un diaphragme, isolé électriquement, a été installé entre le point de balayage du faisceau d'électrons et le dispositif CIGALE d'une part, et une cage de Faraday derrière la fenêtre du dispositif à la place du porte-échantillon de CIGALE d'autre part. En faisant varier le courant d'extraction des électrons,  $I_{\text{machine}}$ , au niveau de la source de l'accélérateur, nous avons tracé l'évolution du courant mesuré sur le diaphragme,  $I_{\text{dia}}$ , en fonction du courant mesuré sur la cage de Faraday,  $I_{\text{CF}}$ . Cet étalonnage a été effectué deux

fois. La Figure II-36 montre la droite d'étalonnage obtenue lors de la première série de mesures.

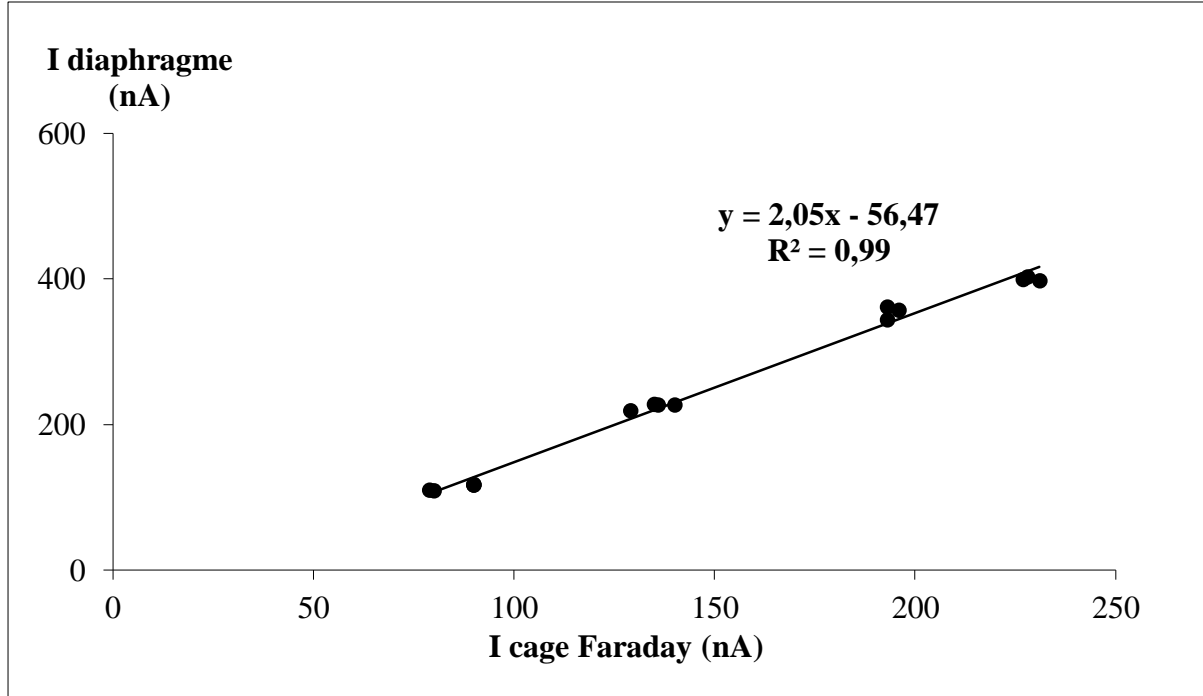


Figure II-36 : Evolution du courant mesuré sur le diaphragme en fonction du courant mesuré sur la cage de Faraday. Le courant de fuite est l'ordonnée à l'origine et vaut -56,469 nA.

L'ordonnée à l'origine correspond à un courant de fuite. Ce courant de fuite est une constante indépendante du courant machine,  $I_{machine}$ . La moyenne des deux valeurs du courant de fuite trouvées lors des deux étalonnages est  $I_{fuite} = -47,266 \text{ nA}$ . Cette dernière doit être prise en compte pour le calcul du courant vrai,  $I_{dia,vrai}$ , et de la charge vraie,  $Q_{dia,vraie}$ , arrivant effectivement sur le diaphragme :

$$I_{dia,vrai} = I_{dia,mesure} - I_{fuite} \quad (\text{II-32})$$

D'où :

$$Q_{dia,vraie} = Q_{dia,mesure} - (I_{fuite} * \Delta t) \quad (\text{II-33})$$

Notons que  $I_{fuite} < 0$ , donc  $Q_{dia,vraie} > Q_{dia,mesure}$ .

La dose reçue par le film est proportionnelle à la charge vraie :

$$\frac{D_{réelle}}{Q_{dia,vraie}} = K_{CIGALE} \quad (\text{II-34})$$

Suite à l'irradiation de deux échantillons de PE ATO<sup>®</sup> et des doses résultantes calculées, la moyenne des deux valeurs de  $K_{CIGALE}$  obtenue est :

$$K_{CIGALE} = 1,1873 \text{ kGy}/\mu\text{C}$$

Lors de l'irradiation des échantillons à étudier sont mesurées la charge au niveau du diaphragme,  $Q_{dia,mesure}$ , et la durée de l'irradiation,  $\Delta t$ . La combinaison des équations (II-33) et (II-34) permet de calculer la charge vraie,  $Q_{dia,vraie}$ , et d'en déduire la dose réelle d'irradiation,  $D_{réelle}$ .

Lors de la troisième étape de la dosimétrie, qui consiste à l'affiner, nous avons calculé la moyenne des deux valeurs de  $G_{H_2}(0)$  obtenues par irradiation du polymère référence (PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné) avec des rayons gamma (IONISOS) :

$$\text{Moyenne} (G_{H_2}(75 \text{ kGy}) ; G_{H_2}(130 \text{ kGy})) = 4,229.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}.$$

Nous avons alors multiplié toutes les doses d'irradiation aux électrons par un facteur égal à 0,993 pour que la valeur de  $G_{H_2}(0)_{\text{électrons}}$  de l'échantillon PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné au premier pas de dose d'irradiation soit égale à  $4,229.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ , la valeur moyenne obtenue lors des irradiations avec des rayons gamma.

## 2. Irradiations aux ions

Pour étudier l'effet du pouvoir d'arrêt sur la radiolyse des PEs, ces derniers ont également été irradiés avec des ions lourds. Deux types de faisceaux d'ions, disponibles au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) ont été utilisés :

- Un faisceau d'ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  d'énergie 12,6 MeV/A sur la sortie IRASME SME (Sortie Moyenne Energie), dans le cadre des expériences comportant des analyses en ligne ;
- Un faisceau d'ions  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  d'énergie 87 MeV/A sur la sortie IRABAT, pour des irradiations destinées à des analyses *ex situ*.

### a) Ligne IRASME

La ligne Moyenne Energie (IRASME) du GANIL fournit des ions accélérés par un seul cyclotron, et dont l'énergie est comprise entre 8 MeV/A et 14 MeV/A, pour les plus légers (Figure II-37).

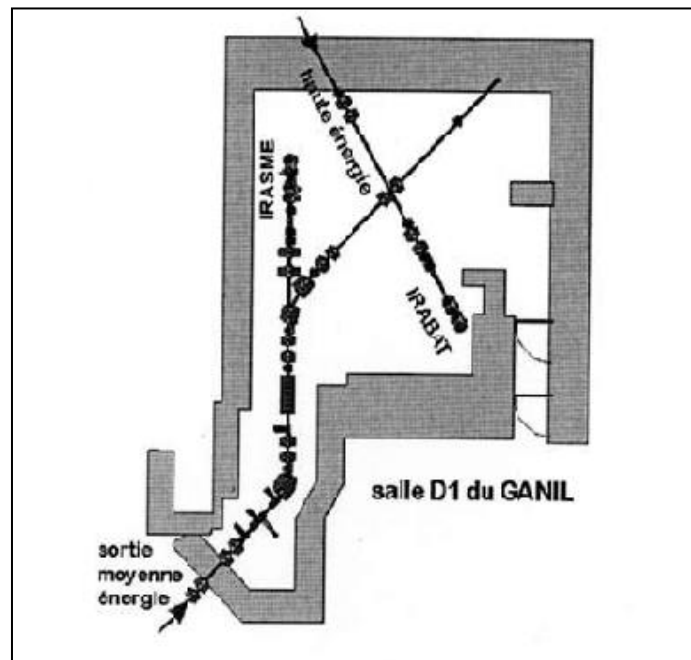


Figure II-37 : Schéma de la salle D1 du GANIL.

La dosimétrie est réalisée au moyen d'une cage de Faraday et d'un détecteur d'électrons secondaires (détecteur plein). Ce détecteur d'électrons secondaires est constitué de deux feuilles d'aluminium de  $0,8 \mu\text{m}$  séparées par une feuille de titane de  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les feuilles d'aluminium, polarisées positivement, créent un champ électrique qui permet d'extraire efficacement les électrons secondaires émis par la feuille de titane.

La cage de Faraday permet de mesurer le courant d'ions : la charge de l'ion étant connue, le nombre de particules par seconde, et donc le flux d'ions, peut être déterminé. Cependant, la cage de Faraday n'est insérée dans le faisceau que lors des étalonnages en courant car elle arrête le faisceau d'ions.

Le détecteur d'électrons secondaires n'étant pas interceptif, il peut être inséré dans le faisceau durant toute l'irradiation. Le courant d'électrons secondaires est par conséquent mesuré en



continu. Afin de connaître le flux au cours de l'irradiation, un étalonnage entre le courant ionique, détecté par la cage de Faraday, et le courant d'émission électronique secondaire doit être réalisé. Le facteur de proportionnalité entre le courant ionique, détecté par la cage de Faraday, et le courant d'émission électronique secondaire est donc déterminé avant le début de l'irradiation.

Le faisceau d'ions est balayé afin d'obtenir une irradiation homogène sur une surface large. La surface balayée est définie par le positionnement de fentes. La connaissance du courant ionique et de la surface permet de déterminer le flux dont l'intégration temporelle donne la fluence.

### **b) Ligne IRABAT**

La ligne haute énergie (IRABAT) fournit des ions accélérés par deux cyclotrons, d'une énergie maximale de 95 MeV/A pour les plus légers. Les expériences d'irradiation en haute énergie ont été effectuées dans la même salle que les expériences en moyenne énergie (bout de ligne IRABAT, Figure II-37). Les échantillons sont alors irradiés dans des ampoules en verre contenant initialement 600 mbar de gaz hélium.

Pour ces expériences d'irradiation dans des ampoules en verre, l'utilisation des ions de haute énergie est requise car les ions de moyenne énergie ( $\sim 10$  MeV/A) ont un parcours dans le verre trop faible : 200  $\mu\text{m}$ . Or les ampoules ont des parois d'épaisseur voisine de 500  $\mu\text{m}$ . Les ions seraient alors implantés dans les parois et les films de polymère ne seraient pas irradiés. Les ions  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  d'énergie initiale 95 MeV/A ont un parcours dans le verre voisin de 4 mm, soit huit fois supérieur à l'épaisseur des parois des ampoules. L'énergie des ions après traversée des parois en verre et avant traversée des films de polymères, 87 MeV/A, est alors voisine de l'énergie initiale.

La dosimétrie est réalisée suivant une procédure analogue à celle appliquée et décrite pour la ligne IRASME.

### 3. Conditions d'irradiation

Type de rayonnements	Rayonnements gamma	Electrons		Ions lourds		
				$^{36}\text{Ar}^{18+}$	$^{20}\text{Ne}^{9+}$	
Montage	Ampoules	CESIR	CIGALE	Ampoules	CESIR	CIGALE
Atmosphère d'irradiation	Hélium 800 mbar	Hélium 600 mbar	Hélium 4 mbar	Hélium 800 mbar	Hélium 1000 mbar	Hélium 4 mbar
TEL ( $\text{MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ )		$2.10^{-3}$		2,6	$\sim 4$	
Débit de dose ( $\text{kGy.h}^{-1}$ )	0,58	865 ou 1710	650	125	250	
Flux ( $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )		$7,5.10^{11}$ ou $1,5.10^{12}$	$5,6.10^{11}$	$8,3.10^7$	$1,1.10^8$	
Doses minimales / maximales d'irradiation	$D_{min} = D_{max} = 75 \text{ ou } 130 \text{ kGy}$	Faible DD : 20 kGy / 525 kGy Fort DD : 285 kGy / 11,7 MGy	PE : 30 kGy / 10 MGy PB : 30 kGy / 3,6 MGy	$D_{min} = D_{max} = 25 \text{ kGy}$	25 kGy / 9,5 MGy	25 kGy / 8,4 MGy
Fluences minimales / maximales d'irradiation ( $\text{cm}^{-2}$ )		Faible DD : $6,2.10^{13}$ / $1,6.10^{15}$ Fort DD : $8,9.10^{14}$ / $3,6.10^{16}$	PE : $9,4.10^{13}$ / $3,1.10^{16}$ PB : $9,4.10^{13}$ / $1,1.10^{16}$	$\varphi_{min} = \varphi_{max} = 6,0.10^{10}$	$3,9.10^{10}$ / $1,5.10^{13}$	$3,9.10^{10}$ / $1,3.10^{13}$
Intervalle des épaisseurs des films ( $\mu\text{m}$ )	25 à 60 $\mu\text{m}$	9,5 à 22 $\mu\text{m}$	34 à 43 $\mu\text{m}$ sauf polybutadiène superposition 3 films → épaisseur totale 206 $\mu\text{m}$	13 à 36 $\mu\text{m}$	14 à 46 $\mu\text{m}$	32 à 39 $\mu\text{m}$

Tableau II-7 : Conditions d'irradiation des PE en fonction du type de rayonnements et du montage expérimental.

La détermination de la dose d'irradiation des échantillons passe par la connaissance du pouvoir d'arrêt des ions pour chaque échantillon. Ce dernier dépend de l'énergie des ions à l'entrée de l'échantillon, de l'épaisseur du film et de la composition chimique du polymère. Les films utilisés dans le cadre de cette thèse ont des épaisseurs comprises entre 15  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ . Pour les irradiations avec les rayons  $\gamma$  ou les ions  $^{36}\text{Ar}^{18+}$ , une superposition d'une dizaine de films d'épaisseurs voisines de 40  $\mu\text{m}$  a été utilisée. Les TEL moyens des ions

$^{20}\text{Ne}^{9+}$  et  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  dans les PEs, obtenus à partir du logiciel PIM (voir chapitre 1, section I-1-a), sont de l'ordre de  $4 \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$  et  $2,6 \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$  respectivement.

La dose déposée dans l'échantillon est reliée à la fluence  $\varphi$  des ions et au dépôt d'énergie par le biais de l'équation (II-35), analogue à l'équation (II-26).

$$D = 1,602.10^{-7} * TEL * \varphi \quad (\text{II-35})$$

Le Tableau II-7 regroupe les conditions d'irradiation des échantillons en fonction du type de rayonnement et du montage expérimental.

#### 4. Calculs des rendements radiochimiques

La création de défauts dans un matériau soumis à une forte excitation électronique est quantifiée par le rendement radiochimique,  $G$ . Ce paramètre représente le nombre de moles de défauts créés par unité d'énergie déposée (en Joule) dans le matériau. Il s'exprime en  $\text{mol.J}^{-1}$ .

Le paramètre généralement utilisé est le rendement radiochimique à dose nulle,  $G_X(0)$  (II-36). Toutefois, dans le cadre de ce travail, nous avons déterminé le rendement radiochimique à différentes doses, dans le but de suivre son évolution en fonction de la dose et donc l'influence de la dose sur le vieillissement du matériau.

$$G_{Défaut}(0) = \left( \frac{d[Défaut]}{dD} \right)_{D=0} \quad (\text{II-36})$$

La méthodologie utilisée pour l'obtention du rendement radiochimique dépend du défaut considéré ; émission gazeuse ou défauts dans la chaîne macromoléculaire. Dans le cas de l'émission gazeuse, le matériau est irradié dans un système fermé de volume,  $V$ , connu. La pression,  $P$ , de gaz émis après le pas de dose,  $\Delta D$ , est obtenue par spectrométrie de masse *ex situ* ou *in situ* (voir section I-1-e). L'équation d'état des gaz parfaits permet de déterminer le nombre de moles,  $n$ , de gaz :

$$n = \frac{P * V}{R * T} \quad (\text{II-37})$$

Le rendement de formation du gaz,  $G$ , est calculé à partir du nombre de moles,  $n$ , selon l'équation (II-38), où  $m$  est la masse de matériau irradiée.

$$G = \frac{n}{m * \Delta D} \quad (\text{II-38})$$

Le calcul du rendement radiochimique en défauts radio-induits créés dans les chaînes polymériques et quantifiés par spectroscopie IRTF se fait en deux étapes. La première étape consiste à ajuster mathématiquement les courbes expérimentales représentant l'évolution des défauts en fonction de la dose  $[Défaut]_{(mol.kg^{-1})} = f(D)$  (II-36). Généralement, l'évolution de la concentration en défauts en fonction de la dose correspond à une création d'ordre 0 et à une destruction d'ordre 1 [8, 9], suivant l'équation (II-39) où  $a$  et  $b$  sont des constantes positives. La Figure II-38 donne un exemple d'évolution de la concentration en C=C de type *trans*-vinylène en fonction de la dose.

$$G_{Défaut} = \frac{d[Défaut]}{dD} = a - b * [Défaut] \quad (\text{II-39})$$

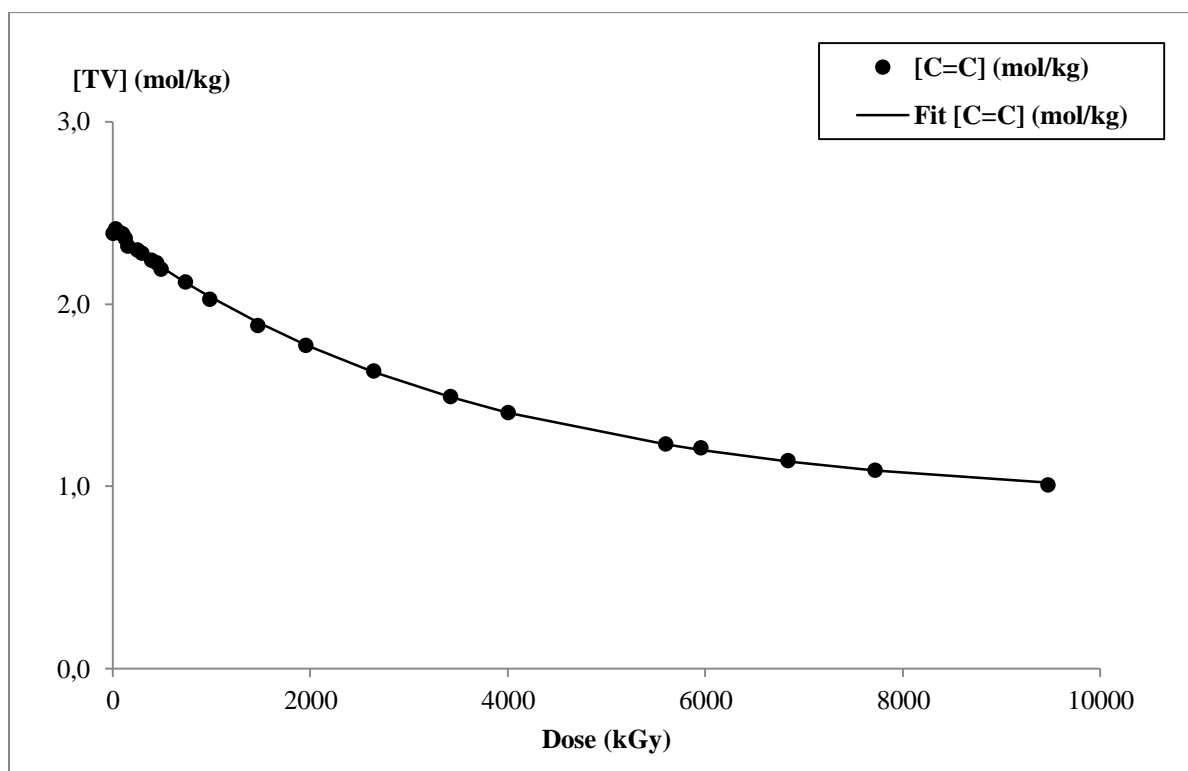


Figure II-38 : Exemple d'évolution de la concentration en C=C pour un échantillon contenant initialement une  $[C=C]_0$  non nulle.

Après un changement de variable, et connaissant les conditions aux limites, la résolution de l'équation différentielle (II-39) permet de relier la concentration en défauts à la dose d'irradiation :

$$[Défaut](D) = [Défaut]_{sat} - ([Défaut]_{sat} - [Défaut]_0) * e^{-b*D} \quad (\text{II-40})$$

L'ajustement des valeurs expérimentales avec la fonction mathématique (II-40) permet de déterminer les valeurs des paramètres  $b$ ,  $[Défaut]_0$  et  $[Défaut]_{sat}$ , spécifiques à un défaut donné dans un polymère donné. Dans cette étude, nous avons choisi de ne pas fixer la valeur de  $[Défaut]_0$  bien qu'elle soit connue pour tous les échantillons. En effet, fixer cette valeur équivaut à donner plus de poids statistique au premier point expérimental qu'aux autres points.

Le calcul de  $G_{Défaut}$  à une dose donnée se fait à partir de l'équation (II-39), connaissant les valeurs de  $a$  et de  $b$ , sachant que :

$$a = b * [Défaut]_{sat} \quad (\text{II-41})$$

Cette équation résulte de l'équation (II-39) appliquée à une dose d'irradiation infinie, ce qui implique que le rendement radiochimique est nul lorsque  $[Défaut] = [Défaut]_{sat}$ .

#### IV. Conclusion

Les techniques de mise en forme et d'analyse des échantillons décrites dans ce chapitre permettent, d'une part de caractériser les échantillons synthétisés à façon, d'autre part de quantifier leur comportement sous rayonnements ionisants. Ces deux ensembles de résultats sont donnés dans les chapitres 3 et 4 respectivement.

## Bibliographie

1. Schmidt-Rohr, K. and H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. 1994.
2. Höhne, G., W. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An introduction for practitioners*. 1996.
3. Dély, N., *Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes: mesure et modélisation de la consommation de dioxygène*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2005.
4. Lovinger, A.J., et al., *Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene*. *Macromolecules*, 1993. 26(14): p. 3494.
5. Rameaux, M., *Amélioration des performances des balais d'essuie-glace par implantation ionique*. Note technique, compte-rendu du programme RIBEG, 2010.
6. Baousous, S., *Comportement sous rayonnements ionisants des polymères: optimisation des conditions de dépôt de films de polymères de très faibles épaisseurs*. Stage Seconde année IUT Mesures Physiques, Université de Caen Basse-Normandie, 2012.
7. Marie, H., *Comportement sous rayonnements ionisants des polymères: détermination des coefficients d'extinction molaire*. Stage Seconde année IUT Mesures Physiques, Université de Caen Basse-Normandie, 2013.
8. Dole, M., D.C. Milner, and T.F. Williams, *Irradiation of Polyethylene. II. Kinetics of Unsaturation Effects*. 1958. 80: p. 1580-1588.
9. Ungar, G., *Radiation Effects in polyethylene and n-alkanes*. *Journal of Material Science*, 1981. 16: p. 2635-2656.

### III. Chapitre 3 : Synthèse des matériaux

Pour étudier l'influence du défaut radio-induit de type *trans*-vinylène, noté TV, sur la radio-stabilisation du polyéthylène sous rayonnements ionisants, nous avons choisi d'irradier à faible dose une série de PEs contenant des concentrations en insaturations échelonnées entre 0 mol.kg<sup>-1</sup> et une concentration maximale au moins égale à 1 mol.kg<sup>-1</sup>. Cette dernière correspond à la concentration à saturation d'un PE irradié en anoxie avec un faisceau d'ions oxygène d'énergie 4,8 MeV/A et de TEL 6,1 MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup> [1]. Pour synthétiser ces PEs, deux méthodes ont été envisagées, la copolymérisation éthylène-butadiène d'une part [2-4], et la polymérisation hautement *trans*-stéréospécifique de butadiène suivie de l'hydrogénation partielle des insaturations d'autre part. L'obtention des PEs par copolymérisation a été rejetée car, même lorsque l'insertion d'unités 1,4-*trans* du monomère butadiène est spécifique ( $\geq 96\%$ ), les masses molaires des copolymères résultants sont faibles ( $\leq 7\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) et leurs *IP* sont élevés ( $\geq 1,5$ ).

Les systèmes catalytiques à base de trisborohydrure de néodyme ou de l'hémi-néodymocène correspondant ont été utilisés avec succès pour l'obtention de polyisoprène 1,4-*trans*-stéréorégulier de masses molaires élevées ( $> 50\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ) [5]. Malgré la proximité de structure du butadiène et de l'isoprène, la transposition des conditions d'une polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène au butadiène n'est pas immédiate. L'adaptation et l'optimisation des conditions réactionnelles à la polymérisation *trans*-stéréospécifique du butadiène ont constitué la première étape de ce travail de thèse.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie décrit le mode opératoire optimisé utilisé pour la synthèse du polybutadiène *trans*-stéréorégulier. La deuxième partie présente le mode opératoire suivi pour l'hydrogénation du polybutadiène initialement synthétisé. La troisième partie est dédiée à la caractérisation des polymères : polybutadiènes et polyéthylènes contenant des insaturations C=C de type TV, appelés PEs. Nous verrons également dans cette troisième partie que les PEs obtenus ont tout à fait la microstructure et la composition souhaitées pour les expériences d'irradiation et l'étude de la radiolyse.

## I. Synthèse du polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier

La première étape de la synthèse à façon des PEs est la polymérisation *trans*-stéréospécifique du butadiène. Elle a été réalisée dans l'équipe « Catalyse de Polymérisation » du Professeur Marc Visseaux, de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à Lille. En effet, cette équipe maîtrise depuis une dizaine d'années la polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène, diène conjugué dont la structure est proche de celle du butadiène [5-9] (voir chapitre 1, section III-2-b-i).

Malgré la proximité de structure de l'isoprène et du butadiène, leurs états physiques à température ambiante et à pression atmosphérique sont différents. L'isoprène est liquide tandis que le butadiène est gazeux. Ceci nécessite donc une adaptation et une optimisation du protocole existant pour la polymérisation de l'isoprène. Par ailleurs, les quantités de polyisoprène synthétisées dans le cadre de l'étude de la catalyse organométallique, de l'ordre de 1 g, sont trop faibles pour nos besoins en matériaux pour l'étude sous irradiation. En effet, pour pouvoir effectuer plusieurs hydrogénations ultérieures, la quantité de polybutadiène requise est supérieure d'un ordre de grandeur. Par conséquent, l'optimisation du protocole de polymérisation du butadiène pour l'obtention de grandes quantités de matériau était primordiale.

Cette partie se décline en trois sections. La première section détaille le protocole optimisé de la polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène [5]. La deuxième section décrit comment ce protocole a été optimisé pour la synthèse du polybutadiène. La troisième section donne le protocole de synthèse du polybutadiène en plus grande quantité.

### 1. Polymérisation de l'isoprène

Pour la synthèse du polybutadiène, nous nous sommes appuyés sur la méthodologie précédemment appliquée à l'UCCS pour l'obtention du polyisoprène 1,4-*trans*-stéréorégulier. La polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène est une polymérisation par catalyse de coordination de type Ziegler-Natta. Le catalyseur permet la création d'un centre réactif stéréospécifique.

Le système catalytique mis en œuvre dans la polymérisation 1,4-*trans*-stéréospécifique de l'isoprène est dual. Il est composé d'un pré-catalyseur, le trisborohydrure de néodyme  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (**1a**) (Figure I-23), et d'un co-catalyseur dialkylmagnésium, le  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  (Butyl Ethyl Magnesium = BEM). Le rôle du co-catalyseur est d'activer le pré-catalyseur en l'alkylant. Le rapport des concentrations [co-catalyseur]/[pré-catalyseur] ( $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$ ) a une



influence importante sur le rendement de polymérisation et sur la microstructure des polymères obtenus (voir section III-1-a).

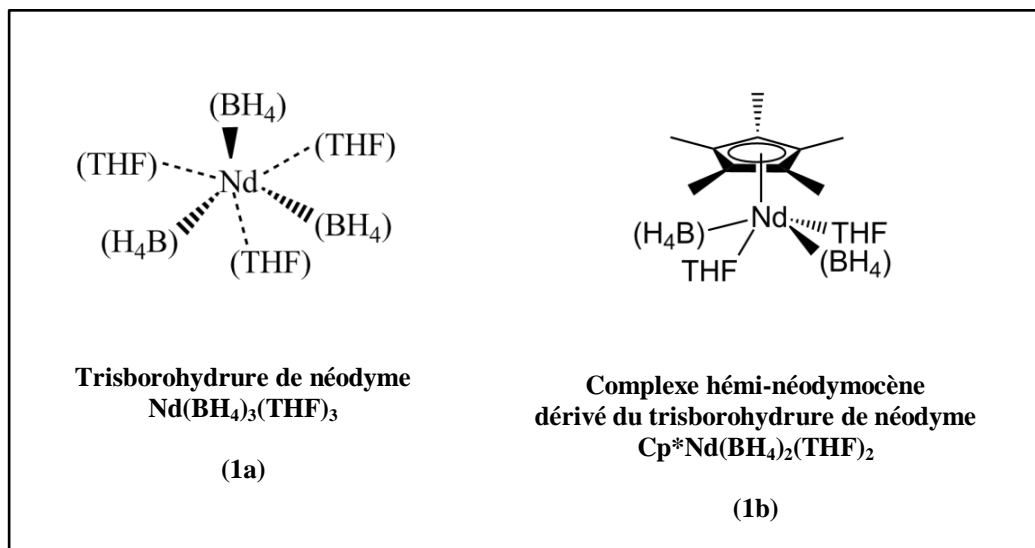


Figure III-1 : Complexes organométalliques pour la catalyse de coordination de la polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène. Contrairement à ce que l'écriture laisse penser, l'atome de néodyme n'est pas lié aux atomes de bore, mais aux atomes d'hydrogène des hydrures.

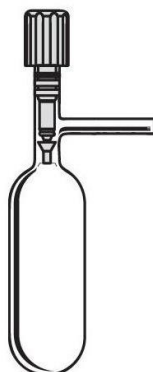
Le protocole utilisé pour la polymérisation 1,4-*trans*-stéréospécifique de l'isoprène est celui décrit par Valente *et al.* [5] et résumé ci-après. Le mélange réactionnel, composé du solvant, du système catalytique et du monomère, en quantités maîtrisées et connues, est préparé en boîte à gants dans un tube de Schlenk. Le tube ainsi préparé est sorti de la boîte à gants et chauffé à la température de réaction pendant la durée souhaitée.

L'application fidèle de ce protocole à la polymérisation du butadiène, qui est gazeux, est quasiment impossible car, en boîte à gants, l'introduction du butadiène en quantité contrôlée et connue dans le tube de Schlenk est très difficile. En effet, tous les réactifs doivent être purifiés avant toute utilisation pour éliminer tous les polluants protiques susceptibles de désactiver le catalyseur et l'oxygène. Cette manutention est difficile avec le gaz butadiène.

## 2. Transposition isoprène-butadiène

Comme pour la polymérisation de l'isoprène [5], 100  $\mu\text{mol}$  de pré-catalyseur **(1a)**, 100  $\mu\text{mol}$  de  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  et 10 mL de toluène, sont introduits successivement dans un tube de Schlenk en boîte à gants. Le butadiène étant gazeux à température ambiante et à pression atmosphérique,

il est impossible de l'introduire dans le tube de Schlenk (*Figure III-2*) pendant sa préparation en boîte à gants. Le butadiène est donc introduit en dernier, en dehors de la boîte à gants.



*Figure III-2 : Schéma d'un tube de Schlenk. Les parois sont en verre. Lorsque le bouchon (généralement en Téflon<sup>®</sup>) est complètement vissé, le contenu du tube de Schlenk est isolé de l'atmosphère.*

Pour introduire une quantité connue et contrôlée de butadiène dans le tube de Schlenk, typiquement 20 mmol, ce dernier est pesé avant introduction du butadiène. Puis il est plongé dans un récipient contenant de l'azote liquide, pour y liquéfier le gaz butadiène qui sera introduit ultérieurement, et son contenu est placé sous balayage d'argon. Le bouchon en Téflon<sup>®</sup> du haut du tube de Schlenk est alors remplacé par un bouchon en silicone percé et traversé par un tube *via* lequel est introduit le butadiène purifié. La quantité de butadiène est estimée visuellement, et sa quantité précise est ensuite déterminée par pesée du tube de Schlenk.

La réaction de polymérisation a lieu typiquement à 50 °C pendant deux heures, et est arrêtée par injection d'une solution de 20 mg de BHT (stabilisant de type antioxydant, *Figure III-3*) dans 10 mL de toluène technique désaérée par flux d'argon. Le stabilisant permet d'éviter la dégradation par oxydation à haute température (100-130 °C) lors du pressage à chaud pour la mise en forme des films destinés aux irradiations (chapitre 2, section II-1-a). Après refroidissement du mélange réactionnel, le polymère résultant est ensuite précipité dans 100 mL de méthanol froid. La poudre blanche obtenue est filtrée puis séchée sous vide pendant 24 heures. Nous obtenons ainsi environ 1 g de matériau, soit un rendement de 96 % (pour 20 mmol de butadiène).

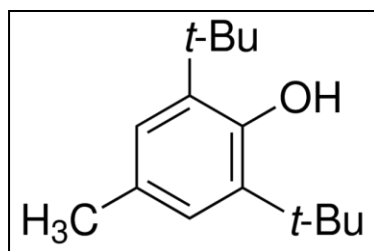


Figure III-3 : Formule développée du 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT).

Ce protocole optimisé est reproductible. Les polymères obtenus sont hautement *trans*-stéréoréguliers (96,7 %) et présentent des caractéristiques qui montrent que la catalyse est contrôlée. De plus, nous avons constaté que des réactions de transfert de chaînes entre le néodyme et le magnésium avaient lieu en présence d'un excès de BEM, et que le taux d'insertion de motifs 1,2 augmentait significativement (16 %) [10].

### 3. Synthèse du polybutadiène en grande quantité

Le protocole de polymérisation de l'isoprène [5] a été optimisé pour de faibles quantités de matériau (1 g), 30 fois inférieures aux quantités nécessaires pour la bonne conduite de ce travail de thèse. Pour s'assurer que la microstructure et la masse molaire moyenne en nombre du polybutadiène soient identiques pour tous les échantillons de PEs, il n'est pas envisageable de répéter 30 fois la polymérisation en petite quantité. Il a donc fallu passer de l'utilisation d'un tube de Schlenk, pouvant être préparé en boîte à gants, à l'utilisation d'un réacteur ayant un volume plus conséquent et dont la configuration est inadaptée à une utilisation en boîte à gants (Figure III-4). Il s'agit d'un système isolé de l'atmosphère et connecté à une rampe permettant d'effectuer des réactions sous atmosphère inerte. La description de ce montage est détaillée en Annexe 2.

La configuration du réacteur, de même que son volume (surfaces spécifiques), augmentent les sources d'impuretés protiques, notamment H<sub>2</sub>O, préjudiciables soit à l'activation du système catalytique, selon la réaction  $\text{MgR}_2 + 2 * \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 * \text{RH}$ , soit au même type de réaction mais à partir d'un alkylanthanide.

Compte tenu de toutes les difficultés exprimées ci-dessus, il a fallu apporter des réponses aux questions ci-dessous :

- 
- Sortie d'eau
- in chauffant circulateur de la température de l'eau
- re du réacteur verre (600 mL)
- Arrivée d'eau à 50°C

Chemical structure of the catalyst (1a\*) is shown, featuring a Nd-Mg complex with various ligands including hydrides, borohydrides, and a polyene chain.

143

Le protocole optimisé de polymérisation *trans*-stéréospécifique du butadiène en grande quantité peut être divisé en trois étapes. La première est la purification du butadiène ; la deuxième est la purification du réacteur et de ses circuits ; la troisième est la réaction de polymérisation proprement dite.

#### **a) Purification du butadiène**

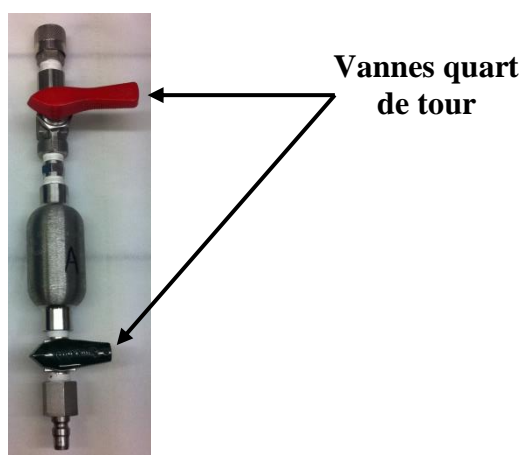
Le butadiène commercial est fourni par Linde® dans une bouteille métallique. Il contient un stabilisant et des impuretés, notamment protiques (traces d'eau), capables de désactiver le système catalytique. Pour éliminer ces impuretés, le butadiène est traité par mélange avec du dialkylmagnésien en excès et chaque transfert de butadiène est effectué par distillation.

Le réacteur est préalablement purgé par trois cycles vide/argon. Environ 150 mL de toluène pur sont injectés dans le réacteur. En boîte à gants est préparée une solution contenant 2 mmol de  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  (20 % massique dans l'hexane) dans 20 mL de toluène. Sous agitation, cette solution est injectée dans le réacteur *via* un cylindre d'injection (Figure III-6). La mise en route d'une circulation d'eau froide ( $\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ ) dans la double enveloppe du réacteur favorise la condensation du butadiène sur les parois du réacteur et sa dissolution exothermique dans le toluène. La bouteille de butadiène commercial, à température ambiante, est connectée directement (sans détendeur) au réacteur *via* des canalisations en acier inoxydable.

La dissolution du butadiène dans le toluène est rapide et très favorable : en 30 minutes, le volume de liquide dans le réacteur augmente d'environ 400 mL ( $\sim 5\text{ }200\text{ mmol}$ ). Après le transfert par distillation d'environ 400 mL de butadiène liquide, la circulation d'eau froide dans la double enveloppe est arrêtée. Le mélange est ensuite agité très énergiquement ( $1\text{ }500\text{ tr.min}^{-1}$ ) pendant quelques minutes pour favoriser la réaction entre le  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  et les impuretés.

Après un temps suffisant, un cylindre métallique de stockage de gaz, de volume 1 L, sous vide, est connectée au réacteur pour recevoir le butadiène purifié. Le réacteur est chauffé à une température de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , la solution est agitée pour favoriser l'évaporation du butadiène et les vannes entre le réacteur et la bouteille de récupération de gaz sont ouvertes. La pression dans le système est alors voisine de 3,5 bar. Le transfert est rapide (environ 30 minutes) et la liquéfaction du butadiène se manifeste par un léger réchauffement des parois externes de la bouteille dont la température est voisine de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Lorsque le système atteint son équilibre, le transfert ralentit fortement. Pour le favoriser et récupérer un maximum de butadiène dans la bouteille, celle-ci est plongée dans de l'azote liquide. La pression dans le système diminue

alors jusqu'à 0,8 bar. Une fois le transfert terminé, la bouteille est isolée du réacteur qui est porté à une pression de 1,1 bar par injection d'argon à partir de la rampe. Grâce à cette légère surpression, le toluène restant dans le réacteur est alors évacué par le tube plongeant au fond du réacteur.



*Figure III-6 : Cylindre d'injection de 50 mL du réacteur en verre de 600 mL pour transférer la solution catalytique de la boîte à gants vers le milieu réactionnel.*

#### **b) Purification du système réacteur avant la polymérisation**

Selon le même protocole que pour la purification du butadiène, 500 mL de toluène de la fontaine à solvants, puis une solution de 2 mmol de  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  (20 % massique dans l'hexane) dans 20 mL de toluène, sont injectés dans le réacteur. La solution est agitée rapidement et chauffée à 50°C. Un vide partiel est créé dans le réacteur pour favoriser l'évaporation de la solution et sa condensation sur les parois du réacteur et des circuits connexes, ce qui permet de neutraliser les impuretés qui y sont présentes. Cette opération dure environ 30 minutes, puis la solution est évacuée.

### c) Réaction de polymérisation

Après la purification du butadiène, du réacteur et des circuits connexes, environ 150 mL de toluène sont injectés dans le réacteur. Le transfert du solvant a lieu directement de la fontaine à solvants vers le réacteur, *via* des canalisations installées en système fermé et maintenues sous atmosphère contrôlée. Le butadiène purifié est ensuite transféré du cylindre de stockage vers le réacteur par distillation. Pour cela, le cylindre contenant le butadiène est chauffé à environ 50 °C, tandis que le réacteur est maintenu à température ambiante. La dissolution du butadiène dans le toluène est exothermique. Cependant, il n'est pas utile de refroidir le réacteur car elle est thermodynamiquement très favorable, et très rapide.

Le système catalytique, contenant le pré-catalyseur  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (300  $\mu\text{mol}$ ), le co-catalyseur  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  (300  $\mu\text{mol}$ ), le ligand protoné  $\text{Cp}^*\text{H}$  (250  $\mu\text{mol}$ ) et 15 mL d'une solution à 20 % de butadiène dans le toluène, est préparé en boîte à gants et placé dans un cylindre d'injection (*Figure III-6*). Le cylindre est ensuite sorti de la boîte à gants et connecté au réacteur.

Nous avons constaté expérimentalement que des traces d'impuretés protiques pouvaient persister dans le réacteur et/ou dans le butadiène, même après leur purification. Par ailleurs, nous savons que l'espèce active du catalyseur, complexe organométallique allylique formé par le système catalytique et un monomère butadiène, présente une couleur verte. L'utilisation d'une solution de butadiène dans le toluène, en lieu et place du toluène pur, pour la préparation du système catalytique, permet de vérifier la présence ou non d'impuretés protiques dans le réacteur ; et de les détruire. En effet, la couleur verte de la solution catalytique fraîchement préparée témoigne de la présence du complexe de coordination allylique formé entre le monomère et la forme active du catalyseur (*Figure III-5*). La décoloration totale de cette solution lors de son injection dans le réacteur montre qu'il reste effectivement des traces d'impuretés qui détruisent les complexes allyliques actifs dans la polymérisation.

Pour effectuer la réaction de polymérisation, nous avons donc choisi d'introduire un volume plus important de la solution réactive préparée dans le cylindre. Pour avoir une idée de la quantité encore active de système catalytique dans le milieu réactionnel, et donc une estimation de  $[\text{BD}]/[\text{Nd}]$ , nous avons fractionné l'introduction de la solution réactive en plusieurs injections successives (*Tableau III-1*). Nous avons alors remarqué qu'il fallait au minimum trois fois la quantité prévue initialement pour neutraliser toutes les impuretés et

amorcer la réaction. En effet, la première solution se décolore complètement, la deuxième en quasi-totalité, et seule la troisième sert à la polymérisation. Nous avons donc « sacrifié » le contenu des deux premiers cylindres pour la purification du réacteur préalable à la polymérisation. Le Tableau III-1 regroupe les contenus des cylindres successivement injectés dans le réacteur pour une réaction optimisée.

Cylindre	$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ a,b	$\text{Cp}^*\text{H}$ a,b	Solution de butadiène dans le toluène	$\text{Mg}^n\text{BuEt}$ (solution 20% massique dans l'hexane) <sup>a</sup>	Toluène
A	100 $\mu\text{mol}$	100 $\mu\text{mol}$	5 mL	300 $\mu\text{mol}$	15 mL
B	100 $\mu\text{mol}$	100 $\mu\text{mol}$	5 mL	300 $\mu\text{mol}$	15 mL
C	300 $\mu\text{mol}$	250 $\mu\text{mol}$	5 mL	300 $\mu\text{mol}$	15 mL

Tableau III-1 : Compositions des solutions catalytiques préparées dans les trois cylindres d'injection. (a) Prélévés par pesée. (b) Pré-catalyseur  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$  synthétisé in situ :  $2 \text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_2 + 2 \text{Cp}^*\text{H} + \text{Mg}^n\text{BuEt} \rightarrow [\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_3] + [\text{Mg}(\text{THF})_6]$ .

Après injection du cylindre C dans le réacteur ( $[\text{Cp}^*\text{H}]/[\text{Nd}] \approx 250/300$ ), le mélange réactionnel est maintenu sous agitation mécanique permanente, à 50 °C, pendant deux heures. Pendant la réaction, une solution de quelques milligrammes de BHT (Figure III-3) dans 15 mL de toluène technique est désaérée sous flux d'argon pendant quelques minutes. Pour stopper la réaction, cette solution est injectée dans le milieu réactionnel, sous flux d'argon et sous agitation mécanique. Le contenu du réacteur, rendu très visqueux par la présence du polybutadiène, est alors décoloré, puisque le système catalytique est désactivé par les impuretés provenant du toluène technique. Après décoloration complète, le réacteur est dépressurisé dans une Sorbonne dont l'efficacité de ventilation est régulièrement contrôlée, puis ouvert à l'atmosphère. Le polymère synthétisé est précipité dans 1 L de méthanol refroidi à une température proche de 0 °C. L'utilisation d'un solvant refroidi pour la précipitation est nécessaire car le milieu réactionnel n'a pas été ramené à température ambiante avant précipitation. Le solide blanc obtenu, qui se présente sous forme de pelotes, est prélevé et égoutté pour extraire l'excès de solvant, puis séché sous vide à température ambiante pendant 24 heures. Une masse comprise entre 20 et 30 grammes de polybutadiène est obtenue.



Le Tableau III-2 ci-dessous reprend les réponses apportées aux questions posées par l'adaptation de la procédure de polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène d'une part, et par la synthèse de grandes quantités de polymère d'autre part.

Question	Réponse / Stratégie
Comment introduire le butadiène purifié dans le réacteur ?	Par condensation (bouteille → réacteur)
Comment introduire le système catalytique dans le réacteur ?	Par un cylindre préparé en boîte à gants et connecté au montage
Comment neutraliser les impuretés présentes dans le butadiène ?	Par condensation dans le réacteur puis réaction avec une solution de $Mg^nBuEt$ dans le toluène  +  Par injection de deux solutions de système catalytique « sacrifiées » dans le réacteur contenant le mélange toluène / butadiène
Comment neutraliser les impuretés présentes dans le montage ?	Par évaporation sous agitation d'une solution de $Mg^nBuEt$ dans le toluène  +  Par injection de deux solutions de système catalytique « sacrifiées »

*Tableau III-2 : Problèmes causés par la polymérisation du butadiène en grande quantité, solutions apportées par l'optimisation du protocole. Après le « sacrifice » de la quasi-totalité des deux premiers cylindres, le dernier (C) contient 250 mmol de  $Cp^*H$  pour 300 mmol de Nd.*

Afin de tester la reproductibilité du protocole présenté précédemment, nous l'avons appliqué trois fois et obtenu des masses de polymère équivalentes (~ 30 g, *Tableau III-3*), et surtout des polymères présentant des microstructures identiques et des masses molaires moyennes en nombre équivalentes (voir sections III-1-a et III-1-b). Nous disposons donc d'une masse suffisante de polybutadiène pour effectuer les hydrogénations partielles ou totales ultérieures.

Nom polymère	Masse butadiène initiale (g)	Masse polymère obtenue (g)	Rendement (%)
AVP04	30	11	36
AVP13	169	27	16
AVP34	100	28	28

Tableau III-3 : Rendements de polymérisation 1,4-trans-stéréospécifique du butadiène en grande quantité pour les trois expériences.

## II. Hydrogénation du polybutadiène

La seconde étape de la synthèse de la série de PEs dopés en C=C de type TV est l'hydrogénation partielle ou totale du polybutadiène. Le polyéthylène PE ATO<sup>®</sup>, qui contient 1,3 % de groupes latéraux de type vinyle (voir section III-2-c), a également été hydrogéné. L'échantillon résultant, appelé AVH23, représente la référence : PE complètement dépourvu d'insaturations.

L'hydrogénation des doubles liaisons du polybutadiène ou des doubles liaisons résiduelles du PE ATO<sup>®</sup> s'effectue dans les conditions de catalyse homogène, dans un solvant. Le protocole suivi est celui présenté par Doi *et al.* [11] qui permet l'hydrogénation totale du polybutadiène (*cis/trans*/1,2 = 51/10/9) en deux heures. Ce protocole mobilise le catalyseur de Wilkinson, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, en présence de triphénylphosphine PPh<sub>3</sub>, servant de co-catalyseur. Le protocole de Doi *et al.* [11] a été préféré à celui de Rao *et al.* [12]. Dans ce dernier, le catalyseur utilisé, RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, s'est révélé plus sensible à l'oxygène que le catalyseur de Wilkinson.

L'hydrogénation du polybutadiène a été effectuée au CIMAP. Le CIMAP ne disposant initialement ni du savoir-faire ni des équipements nécessaires pour des expériences en atmosphère contrôlée, l'optimisation du protocole a nécessité du temps. L'hydrogénation se fait dans un réacteur autoclave, à une température de 100 °C, sous une pression de 50 bar d'hydrogène, dans le toluène. La durée de la réaction est variable et dépend du taux d'insaturations résiduelles recherché. Le temps de réaction nécessaire à l'hydrogénation est fonction du type d'insaturation et augmente du vinyle à la *trans*-vinylène. Les vinyloxygènes présents dans les motifs d'insertion 1,2 sont plus sensibles et sont totalement hydrogénés au bout de 15 minutes, les *cis*-vinylènes au bout de 30 minutes, tandis que l'hydrogénation des *trans*-vinylènes n'est complète qu'au bout de deux heures de réaction [11].

Le catalyseur de Wilkinson étant sensible à l'oxygène et à l'humidité, la préparation du mélange réactionnel doit se faire en atmosphère inerte. Dans la boîte à gants, une masse de 60 mg (65  $\mu$ mol) de catalyseur est pesée et introduite dans un flacon équipé d'un barreau aimanté et fermé par un bouchon muni d'un septum en silicone auto-cicatrisant. L'introduction d'un excès de catalyseur, 60 mg au lieu de 37 mg, permet de neutraliser les éventuelles impuretés résiduelles présentes dans le réacteur. Le flacon ainsi préparé est sorti de la boîte à gants. Une masse de 199 mg (0,76 mmol) de triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) et une masse de 1 g (18,5 mmol) de polymère sont pesées à l'air, car ces composés sont peu sensibles à l'oxygène et pas du tout à l'humidité. Puis ils sont introduits dans le réacteur muni d'un barreau aimanté. Après fermeture, ce dernier est connecté à la double rampe vide/azote où il est purifié par une succession de cycles alternant pompage sous vide et remplissage d'azote. A l'issue des cycles de purification, le réacteur est maintenu sous flux d'azote pendant l'injection du toluène désaéré (95 mL) d'une part, et de la solution (5 mL) de toluène contenant le catalyseur d'autre part. Les injections des liquides se font avec des seringues étanches à gaz, munies d'aiguilles. Le système réactionnel ainsi préparé est déconnecté de la rampe après la fermeture de toutes les vannes et déplacé sous la hotte dédiée, pour l'insertion de l'hydrogène et la réaction proprement dite.

Le catalyseur est introduit dans le réacteur après dissolution dans du toluène. Un volume de 5 mL de toluène est prélevé du ballon tricol, à l'aide d'une seringue à gaz de 5 mL équipée d'une aiguille, et introduit par le septum dans le flacon contenant le catalyseur. Après dissolution du catalyseur, à l'aide du barreau aimanté, la solution est prélevée avec la même seringue et injectée dans le réacteur.

L'hydrogène ultrapur utilisé est contenu dans une bouteille commerciale sous pression, de classe de pureté Alphagaz2, placée à l'extérieur du bâtiment. Il est transféré dans le laboratoire par des canalisations rigides dont la purge avant utilisation permet de limiter les impuretés dans le mélange réactionnel. Ce balayage est maintenu pendant la connexion au réacteur et arrêté avant l'ouverture de la vanne isolant le réacteur de la canalisation d'hydrogène. Après ouverture de cette vanne, un balayage d'hydrogène est effectué dans le réacteur par l'ouverture d'une vanne fine présente sur le réacteur. Après l'étape de balayage, la vanne fine est fermée et l'hydrogène est introduit dans le réacteur jusqu'à une pression de 50 bar. La vanne d'isolement permettant l'admission de l'hydrogène est alors fermée et le réacteur désolidarisé du circuit d'hydrogène.

Après un temps de réaction variable, fonction du taux de C=C recherché, le réacteur est refroidi par circulation d'eau froide dans la double enveloppe du four. Après refroidissement, l'hydrogène restant est évacué et le réacteur est ouvert. Le polymère hydrogéné est précipité dans 200-300 mL de méthanol contenant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique à 34 % massique et une pointe de spatule de BHT. Après trois rinçages, le polymère est récupéré et séché dans une étuve sous vide, à température ambiante, pendant 24 heures. Les concentrations résiduelles en insaturations dans le PEs résultants et leur méthode de détermination sont données dans la section III-2-b.

Le toluène utilisé a été distillé sous flux d'azote avant utilisation afin de réduire l'insertion d'impuretés dans le mélange réactionnel (Figure III-7). Le ballon récepteur de la colonne est relié à un ballon tricol plus petit, relié à la rampe et fermé avec un septum en silicone auto-cicatrisant qui permet de prélever plusieurs fois le toluène avec une seringue et une aiguille sans introduire d'air dans le système.

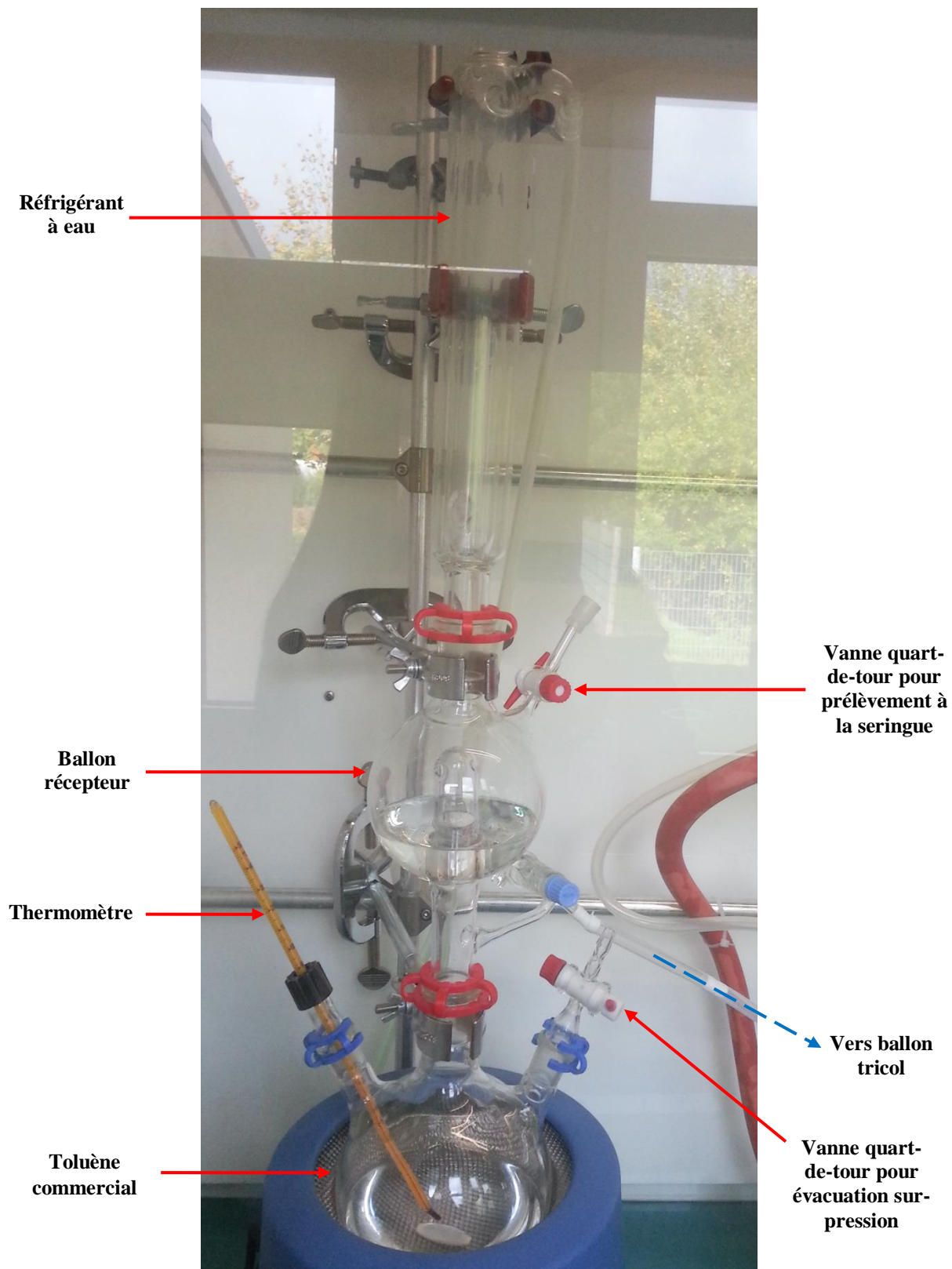


Figure III-7 : Colonne à distiller les solvants, utilisée pour la distillation du toluène, reliée à la rampe à vide et azote.

Le montage final est visible en Figure III-8. C'est un système fermé constitué de plusieurs éléments. Tout d'abord la rampe permet d'introduire de l'azote ou de faire le vide dans le système. Ensuite, le montage de distillation (à gauche) permet de distiller le toluène sous atmosphère inerte avant la réaction. Enfin, le réacteur peut être connecté à la rampe pour préparer le mélange réactionnel sous atmosphère inerte.

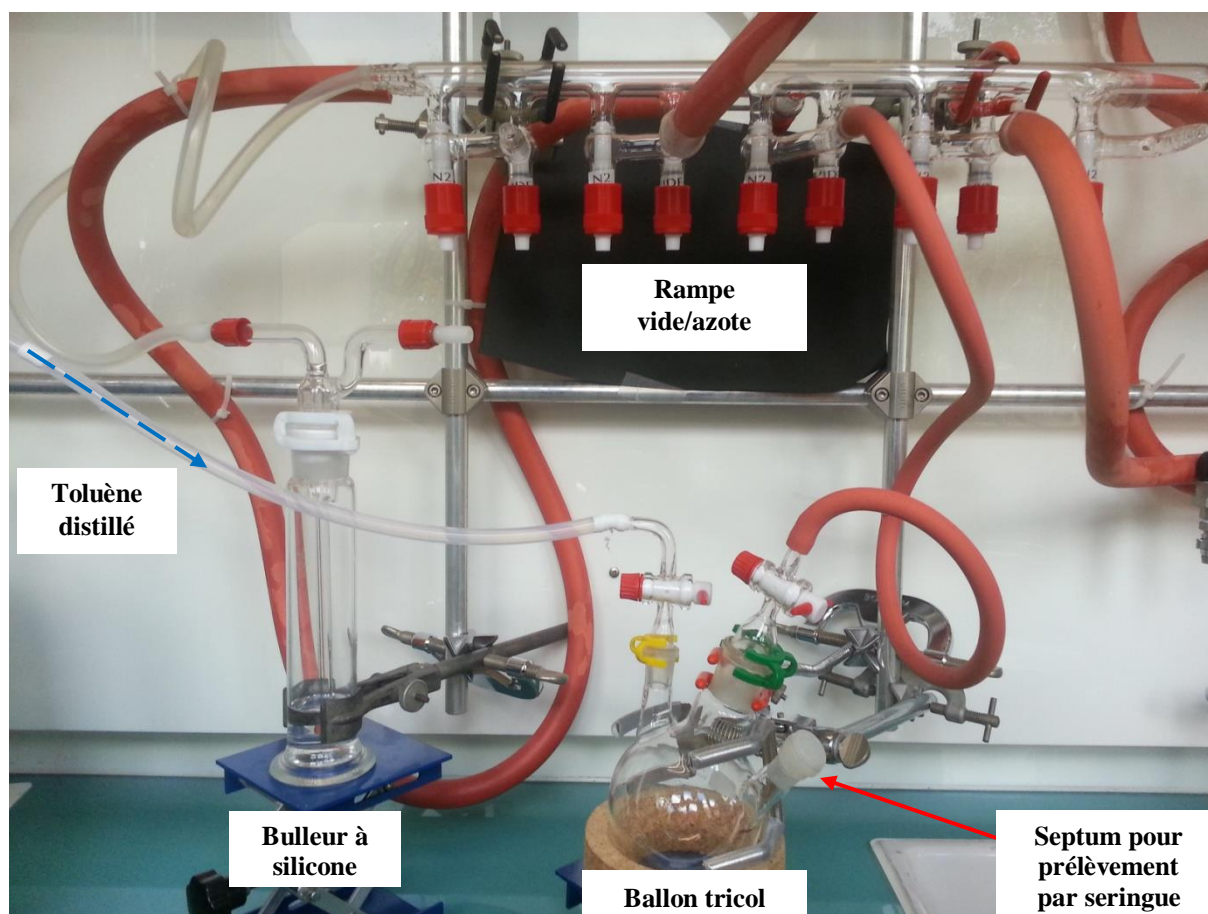


Figure III-8 : Montage utilisé pour l'hydrogénation du polybutadiène.

### III. Caractérisation des polybutadiènes et des polyéthylènes

Avant toute utilisation, les polybutadiènes et les PE issus de leur hydrogénation ont été caractérisés. Dans le cas des polybutadiènes, la microstructure, la concentration en insaturations, la longueur des chaînes et le taux des groupements latéraux, de même que la cristallinité ont été déterminés. Les PE ont essentiellement été étudiés par spectroscopie IRTF. Nous nous sommes focalisés sur la concentration en insaturations C=C résiduelles. Nous avons par ailleurs tenté de déterminer les taux de cristallinité des PE, à partir des

spectres infrarouge [13, 14]. Des expériences de DSC, ayant pour but de déterminer les températures de fusion et les taux de cristallinité de ces PEs, ont été effectuées mais les résultats obtenus ne nous paraissent pas probants.

## **1. Les polybutadiènes**

### **a) Structure et composition chimique**

Afin d'étudier l'apport des insaturations de type *trans*-vinylène dans le comportement sous rayonnements ionisants du polyéthylène, le polybutadiène synthétisé doit être hautement *trans*-stéréorégulier. La microstructure du polybutadiène est déterminée par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  en solution. Contrairement à l'isoprène, le butadiène est un monomère symétrique. Il est difficile de distinguer les motifs d'addition 1,4-*trans* et 1,4-*cis* par spectroscopie RMN du proton avec les spectromètres utilisés dans cette étude (chapitre 2, section I-1-a-ii). En effet, leurs déplacements chimiques sont proches et nécessitent alors une analyse à haute résolution pour séparer leurs pics respectifs. Par ailleurs, la présence des motifs d'addition 1,2 complexifie les spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$ , rendant imprécis leur dosage avec cette technique. Les échantillons de polybutadiène sont donc analysés par spectroscopie RMN du proton ( $^1\text{H}$ ), pour déterminer le taux de motifs d'addition 1,2 (vinyles) par rapport au total des insaturations, mais également par spectroscopie RMN du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) en mode quantitatif pour déterminer la proportion relative des motifs d'insertion 1,4-*cis* et 1,4-*trans*.

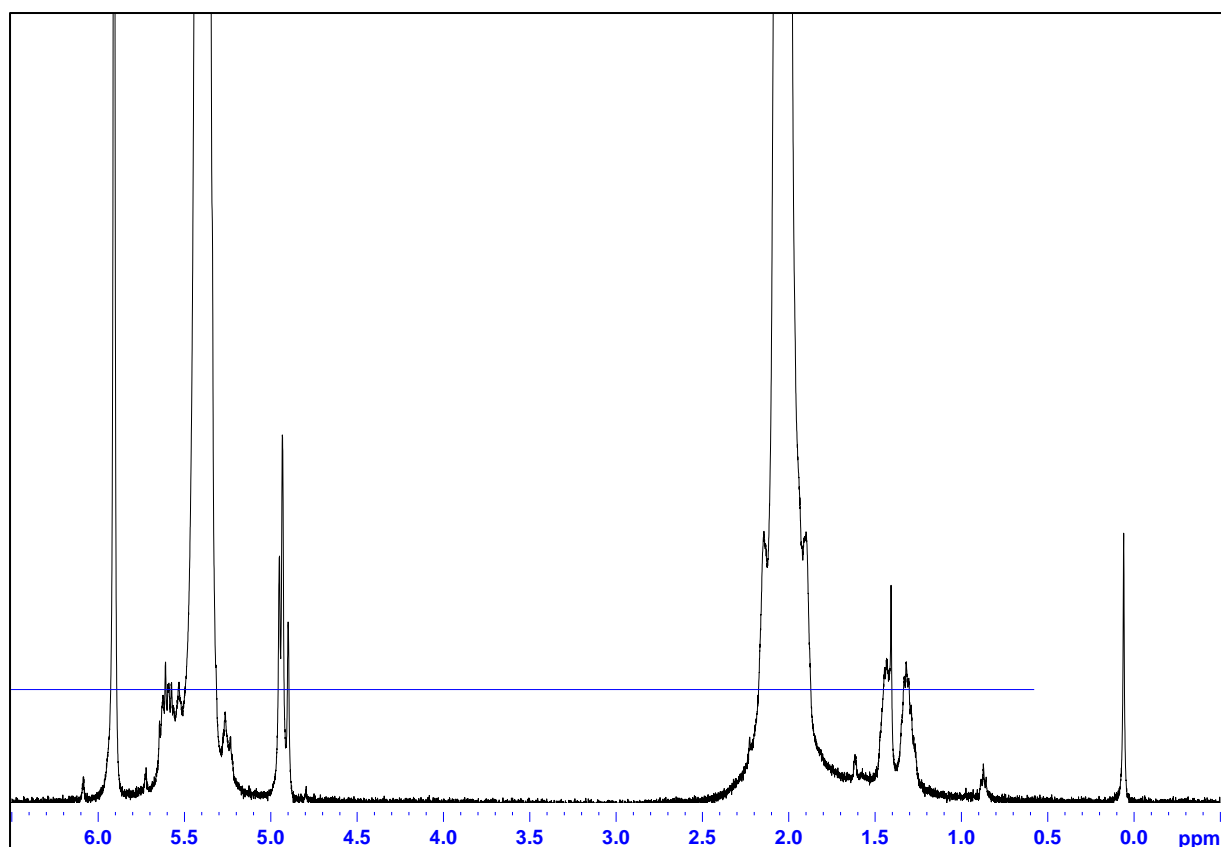


Figure III-9 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  500 MHz du polybutadiène AVP13. Conditions d'enregistrement :  $110^\circ\text{C}$ , solvant  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  anhydre, programme de pulses zg30, NS = 256,  $D_1 = 5$  s.

Label	$\delta$ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
	0,06	**	Singulet	Traces de graisse silicone
<b>a</b>	0,87	3,00	Triplet	$-\text{CH}_3$ bouts de chaînes
<b>b</b>	1,32	45,83	Multiplet	$-\text{CH}_2-$ des motifs d'addition 1,2 Deux protons non équivalents
<b>c</b>	1,43		Multiplet	
<b>d</b>	2,02	2346,37	Singulet	$-\text{CH}_2-$ allyles des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i> et 1,4- <i>cis</i>
<b>e</b>	4,93	27,49	Multiplet	$\text{H}_2\text{C}=\text{}$ des motifs d'addition 1,2
<b>f</b>	5,40	1138,11	Singulet	$-\text{CH}=\text{}$ des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i> et 1,4- <i>cis</i>
<b>g</b>	5,61		Multiplet, épaulement	$-\text{CH}=\text{}$ des motifs d'addition 1,2
	5,91	**	Singulet	Résidu non deutéré de $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$

Tableau III-4 : Intégrations et attributions des pics du spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'échantillon AVP13.



Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'échantillon de polybutadiène AVP13, enregistré à 110°C dans le 1,1',2,2'-tétrachloroéthane deutéré  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  anhydre est présenté dans la Figure III-9. Les attributions des pics et leurs intégrations relatives sont regroupées dans le Tableau III-4 et la Figure III-10.

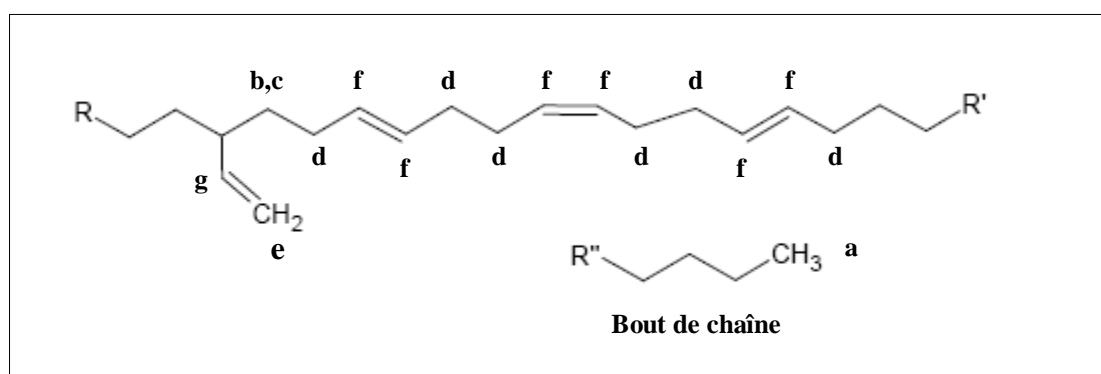


Figure III-10 : Formule topologique du polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier et attributions des pics du spectre RMN  $^1\text{H}$  (voir Figure III-9 et Tableau III-4).

Le taux de motifs d'addition 1,2 peut être calculé à partir de l'équation (III-1) ci-dessous :

$$\begin{aligned} Tx(1,2) &= 100 * \frac{Nb(1,2)}{Nb(1,2) + Nb(1,4)} = 100 * \frac{Int(e)}{Int(e) + Int(f)} \\ &= 100 * \frac{Int(e)}{Int(e) + Int(f + g) - Int(g)} = 100 * \frac{Int(e)}{Int(e) + Int(f + g) - \frac{Int(e)}{2}} \end{aligned}$$

D'où :

$$Tx(1,2) = 100 * \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{Int(f + g)}{Int(e)}} \quad \text{(III-1)}$$

Le Tableau III-5 donne les taux de motifs d'addition 1,2 calculés selon cette méthode dans les trois échantillons de polybutadiène synthétisés.

Nom échantillon	Tx(1,2) (%)	Tx(1,2) (%)
	CDCl <sub>3</sub> , température ambiante	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , 110 °C
AVP04	2,5	**
AVP13	2,1	2,4
AVP34	2,6	**

Tableau III-5 : Taux de motifs d'addition 1,2 dans les trois échantillons de polybutadiène synthétisés, calculés à partir des spectres de protons.

Les taux des motifs d'insertion 1,4-*trans* et 1,4-*cis* ont été déterminés à partir des spectres RMN <sup>13</sup>C, acquis à température ambiante, dans le chloroforme deutéré. Pour que l'analyse RMN <sup>13</sup>C soit quantitative, l'acquisition a été effectuée avec un programme d'impulsions de type zgig. Ce programme correspond à une polarisation directe des noyaux <sup>13</sup>C, avec découplage entre les noyaux <sup>13</sup>C et les protons pour obtenir des singulets sur le spectre. Un exemple de spectre RMN <sup>13</sup>C, de l'échantillon de polybutadiène AVP13, est présenté sur la Figure III-11 (attributions Tableau III-6 et Figure III-12).

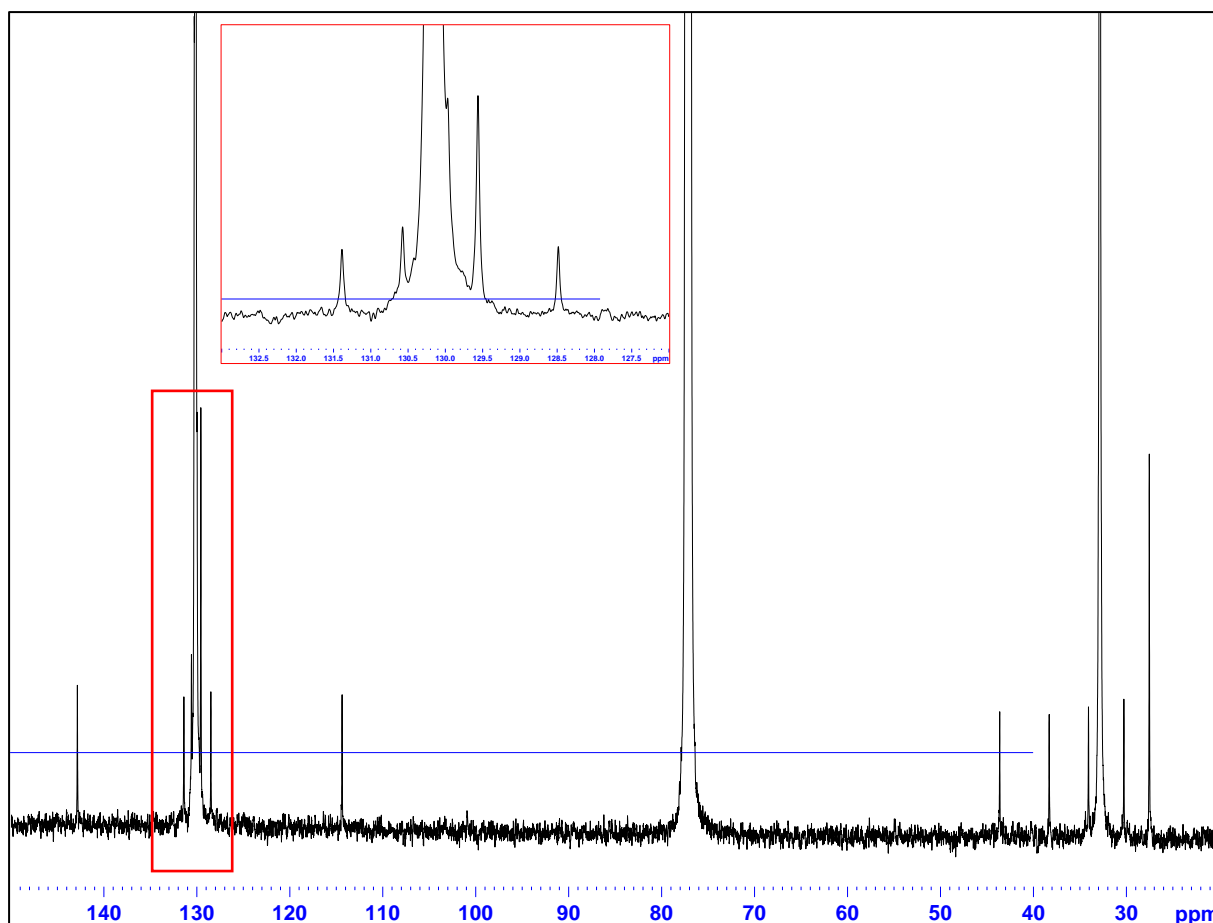


Figure III-11 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  500 MHz du polybutadiène AVP13. Conditions d'enregistrement : 10 mg de matériau dans 0,4 mL de solvant  $\text{CDCl}_3$ , température ambiante, programme de pulses zgig30,  $NS = 12\,288$ ,  $D_1 = 20\text{ s}$ . Par souci d'économie de matériau, la quantité de polymère dans le tube est faible.

Le Tableau III-6 donne les intégrations relatives des pics, obtenues par ajustement mathématique avec une fonction Lozentzienne (III-2). En effet, malgré les nombreuses accumulations de spectres, la ligne de base du spectre est très bruitée à cause de la faible abondance du noyau de carbone 13. Il est donc difficile d'obtenir une intégration fine des aires sous les pics avec l'outil d'intégration du logiciel TopSpin<sup>®</sup>.

$$L(x) = S * \frac{\delta}{\pi} * \frac{1}{(x - x_0)^2 + \delta^2} \quad (\text{III-2})$$

Dans cette équation,  $S$  représente l'aire du pic,  $\delta$  la demi-largeur à mi-hauteur,  $x$  le déplacement chimique et  $x_0$  le déplacement chimique au centre du pic.

Label	$\delta$ (ppm)	Intégration relative	Attribution
A	27,5	32 457	-CH <sub>2</sub> - allyles des motifs d'addition 1,4- <i>cis</i>
B	30,3	11 457	-CH <sub>2</sub> - allyles des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i> voisins des motifs d'addition 1,2
C	32,9	1 111 131	-CH <sub>2</sub> - allyles des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i>
D	34,1	11 131	-CH <sub>2</sub> - des motifs d'addition 1,2 (vinyles)
E	38,3	11 697	-CH <sub>2</sub> - allyles des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i> voisins des motifs d'addition 1,2
F	43,7	10 623	CH tertiaire des motifs d'addition 1,2
	77,2	Triplet	CDCl <sub>3</sub>
G	114,4	12 512	=CH <sub>2</sub> des motifs d'addition 1,2
H	128,5	10 926	=CH- des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i> voisins des motifs d'addition 1,2
I	129,6	39 000	=CH- des motifs d'addition 1,4- <i>cis</i>
J	130,0	14 426	=CH- des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i> voisins des motifs d'addition 1,2
K	130,2	1 111 426	=CH- des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i>
L	130,6	11 426	=CH- des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i> voisins des motifs d'addition 1,2
M	131,4	11 426	=CH- des motifs d'addition 1,4- <i>trans</i> voisins des motifs d'addition 1,2
N	142,9	14 268	=CH- des motifs d'addition 1,2

Tableau III-6 : Intégrations et attributions [15, 16] des pics du spectre RMN <sup>13</sup>C de l'échantillon de polybutadiène AVPI3. Les valeurs des intégrations sont issues des ajustements mathématiques des pics avec une fonction Lorentzienne.

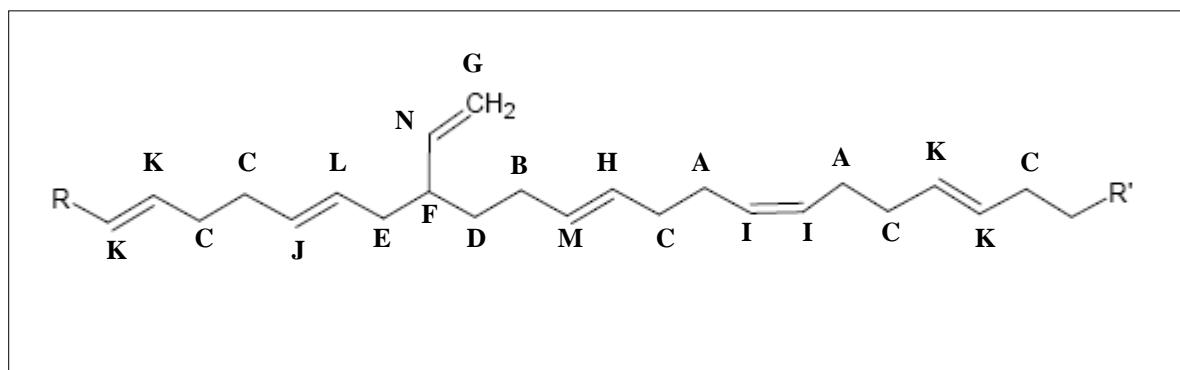


Figure III-12 : Formule topologique du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier et attributions [15, 16] des pics du spectre RMN <sup>13</sup>C (voir Figure III-11 et Tableau III-6).

L'intégration des différents pics du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du polybutadiène (Figure III-11) permet de déterminer les taux de motifs d'insertion 1,4-*trans* et 1,4-*cis* (III-3). Pour ce faire, tant la région des  $\text{Csp}^2$  (110-150 ppm) que la région des  $\text{Csp}^3$  (20-50 ppm) peut être utilisée. Toutefois, il est préférable de travailler dans la région des  $\text{Csp}^3$  car les pics sont mieux résolus, ce qui rend leur ajustement mathématique plus fiable.

$$Tx(trans) = 100 * \frac{Nb(trans)}{Nb(trans) + Nb(cis) + Nb(1,2)}$$

D'où :

$$Tx(trans) = 100 * \frac{\frac{Int(C)}{2} + \frac{Int(B)}{2} + \frac{Int(E)}{2}}{\frac{Int(A)}{2} + \frac{Int(B)}{2} + \frac{Int(C)}{2} + Int(D) + \frac{Int(E)}{2}} \quad (\text{III-3})$$

Bien que le rapport signal / bruit soit meilleur sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  que sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , dans un souci d'homogénéité, les valeurs des taux de motifs d'addition 1,2 présentées ici sont celles calculées à partir des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  :

$$Tx(1,2) = 100 * \frac{Nb(1,2)}{Nb(trans) + Nb(cis) + Nb(1,2)}$$

D'où :

$$Tx(1,2) = 100 * \frac{Int(D)}{\frac{Int(A)}{2} + \frac{Int(B)}{2} + \frac{Int(C)}{2} + Int(D) + \frac{Int(E)}{2}} \quad (\text{III-4})$$

Le taux d'insertion de motifs 1,4-*cis* est obtenu à partir des taux de motifs 1,4-*trans* et 1,2 :

$$Tx(cis) = 100 - Tx(trans) - Tx(1,2) \quad (\text{III-5})$$

Le Tableau III-7 donne la microstructure, de même que la concentration en  $\text{C}=\text{C}$  de type TV dans les trois échantillons de polybutadiène synthétisés. A la lumière de ce tableau, il apparaît que les échantillons obtenus sont hautement 1,4-*trans*-stéréoréguliers : ils ont donc la microstructure attendue et adéquate pour la présente étude.

La concentration en C=C *trans*-vinylènes,  $[TV]$ , dans les échantillons de polybutadiène est obtenue en multipliant la concentration en insaturations C=C dans le matériau par le taux de motifs d'insertion 1,4-*trans* obtenu par RMN  $^{13}C$  (III-6).

$$[TV] = \frac{Tx(trans)}{100} * [C = C] \quad (III-6)$$

La concentration en insaturations,  $[C = C]$ , dans le polybutadiène est obtenue à partir de la masse molaire de l'unité répétitive du polybutadiène ( $C_4H_6$ ) et est égale à 18,49 mol.kg<sup>-1</sup> (III-7).

$$[C = C] = \frac{1}{M(butadiène)} = \frac{1}{M(C_4H_6)} \quad (III-7)$$

Les valeurs des concentrations,  $[TV]$ , ainsi calculées sont regroupées dans le Tableau III-7.

Nom échantillon	1,4- <i>trans</i> / 1,4- <i>cis</i> / 1,2 (%)	$[TV]$ (mol.kg <sup>-1</sup> )
AVP04	94,3 / 3,3 / 2,4	17,4
AVP13	95,4 / 2,7 / 1,9	17,6
AVP34	94,9 / 2,0 / 3,1	17,5

Tableau III-7 : Microstructure des trois échantillons de polybutadiène synthétisés, calculées à partir des spectres RMN  $^{13}C$ .  $[TV]$  = Concentrations en insaturations *trans*-vinylènes.

### b) Longueur des chaînes

La longueur des chaînes macromoléculaires est associée à la masse molaire moyenne en nombre,  $\bar{M}_n$ , des polymères. Cette grandeur, ainsi que l'indice de polydispersité,  $IP$ , sont obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Seuls deux échantillons, parmi les trois échantillons de polybutadiène synthétisés, ont été analysés par SEC.

Nom échantillon	$\bar{M}_{n,exp}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,th}$ (g/mol)	$IP = \bar{M}_w / \bar{M}_n$
AVP04	148 000	168 000	1,42
AVP13	178 000	75 000	1,13

Tableau III-8 : Masses molaires moyennes en nombre et indices de polydispersité de deux échantillons de polybutadiène.

Sur la base du Tableau III-8 donnant les valeurs de  $\bar{M}_n$  et de  $IP$  pour ces deux échantillons testés, il apparaît que les chaînes macromoléculaires sont suffisamment longues pour que les bouts de chaînes soient négligeables. Par ailleurs, les valeurs des  $IP$  montrent que, tout comme la polymérisation en tube de Schlenk [10], la polymérisation du butadiène dans le grand réacteur est contrôlée.

Les PEs issus de l'hydrogénation de ces deux polybutadiènes auront les mêmes caractéristiques en termes de grandeurs macromoléculaires car l'hydrogénation ne modifie pas le squelette [11, 17, 18].

### c) Caractérisation par spectroscopie IRTF

La Figure III-13 et la Figure III-14 présentent les deux zones d'intérêt du spectre infrarouge d'un film de polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier (attributions des raies Tableau III-9). La région du spectre entre 1 500 et 2 600  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas montrée car elle ne présente aucune raie d'absorption. La principale raie de ce spectre, due aux C=C de type TV, se situe à 966  $\text{cm}^{-1}$ . Elle présente une forme asymétrique, due à la présence d'un léger épaulement à 987  $\text{cm}^{-1}$ . La raie à 987  $\text{cm}^{-1}$  est généralement attribuée aux vibrations de déformation symétrique hors du plan, CH wag, des liaisons =C-H des groupements *trans-trans*-diènes (Figure III-15). Cependant, le mécanisme de polymérisation du butadiène ne semble pas expliquer la formation de ces groupements. L'attribution de cet épaulement reste donc ouverte.

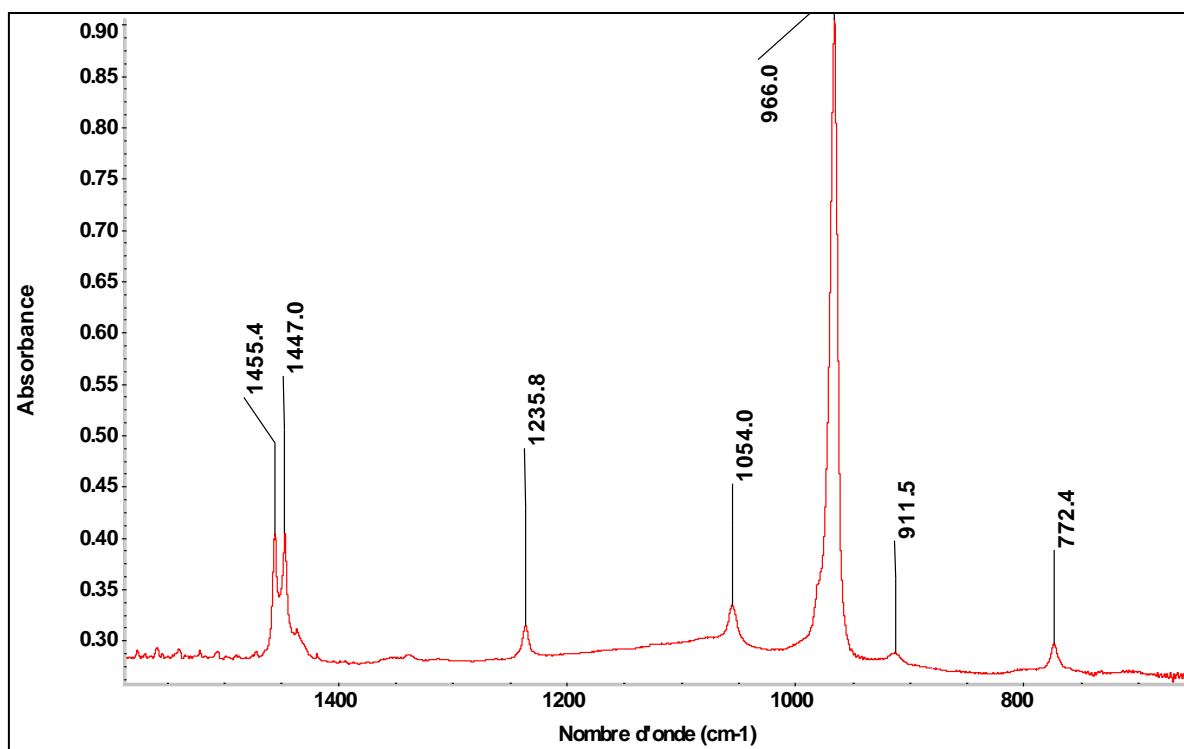


Figure III-13 : Spectre infrarouge d'un film de polybutadiène AVP13 sur substrat de silicium, d'épaisseur 1,5  $\mu\text{m}$ , après traitement des interférences dues au substrat et soustraction du spectre du silicium. Zone spectrale 700 – 1 500  $\text{cm}^{-1}$ .

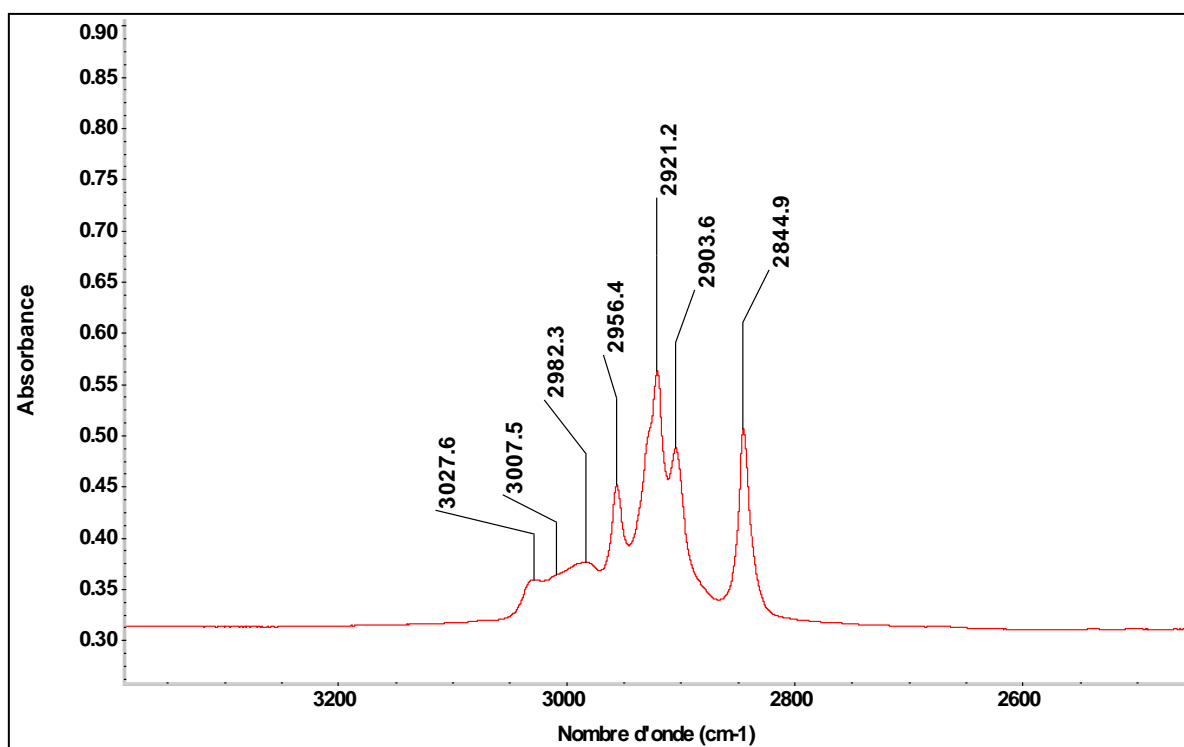


Figure III-14 : Spectre infrarouge d'un film de polybutadiène AVP13 sur substrat de silicium, d'épaisseur 1,5  $\mu\text{m}$ , après traitement des interférences dues au substrat et soustraction du spectre du silicium. Zone spectrale 2 500 – 3 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3027	Vibration de valence des =C-H <i>cis</i> - et <i>trans</i> -vinylènes
3007	Vibration de valence des =C-H vinyles
2982	Vibration de valence symétrique des =CH <sub>2</sub> des vinyles
2956	Vibration de valence antisymétrique des -CH <sub>2</sub> - allyles
2921	Vibration de valence antisymétrique des -CH <sub>2</sub> - allyles
2904	Vibration de valence symétrique des -CH <sub>2</sub> - allyles
2845	Vibration de valence symétrique des -CH <sub>2</sub> - allyles
1455	Vibration de déformation symétrique dans le plan (cisaillement) des -CH <sub>2</sub> - allyles de la phase cristalline
1447	Vibration de déformation symétrique dans le plan (cisaillement) des -CH <sub>2</sub> - allyles de la phase amorphe
1236	Vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging) des -CH <sub>2</sub> - allyles
1054	Vibration de déformation antisymétrique hors du plan (twisting) des -CH <sub>2</sub> - allyles + vibration de valence des C-C du squelette
966	Vibration de déformation symétrique hors du plan ( <i>trans</i> CH in phase wagging) des liaisons =C-H des <i>trans</i> -vinylènes
912	Vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging) des =CH <sub>2</sub> vinyles
772	Vibration de déformation antisymétrique dans le plan des -CH <sub>2</sub> - (rocking)

Tableau III-9 : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge d'un film de polybutadiène AVP13 déposé sur substrat de silicium, d'épaisseur 1,5 µm, après traitement des interférences dues au substrat et soustraction du spectre du silicium.

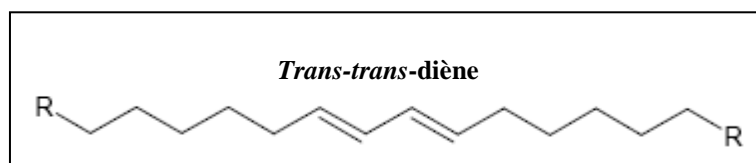


Figure III-15 : Chaîne de polyéthylène avec un groupement *trans-trans*-diène.

#### d) Propriétés thermiques

Seul l'échantillon de polybutadiène AVP13 a été analysé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le thermogramme résultant (Figure III-16) présente deux pics de fusion, à environ 50 °C et 100 °C, que l'échantillon ait été préalablement mis en forme ou non. Ces

deux pics sont toujours présents après un ou plusieurs cycles chauffage-refroidissement, et leurs positions (températures de fusion) sont alors peu affectées ( $|\Delta T_{fus}| < 7\text{ °C}$ ). Ce polymère présenterait donc peut-être deux phases cristallines dont les températures de fusion seraient très différentes.

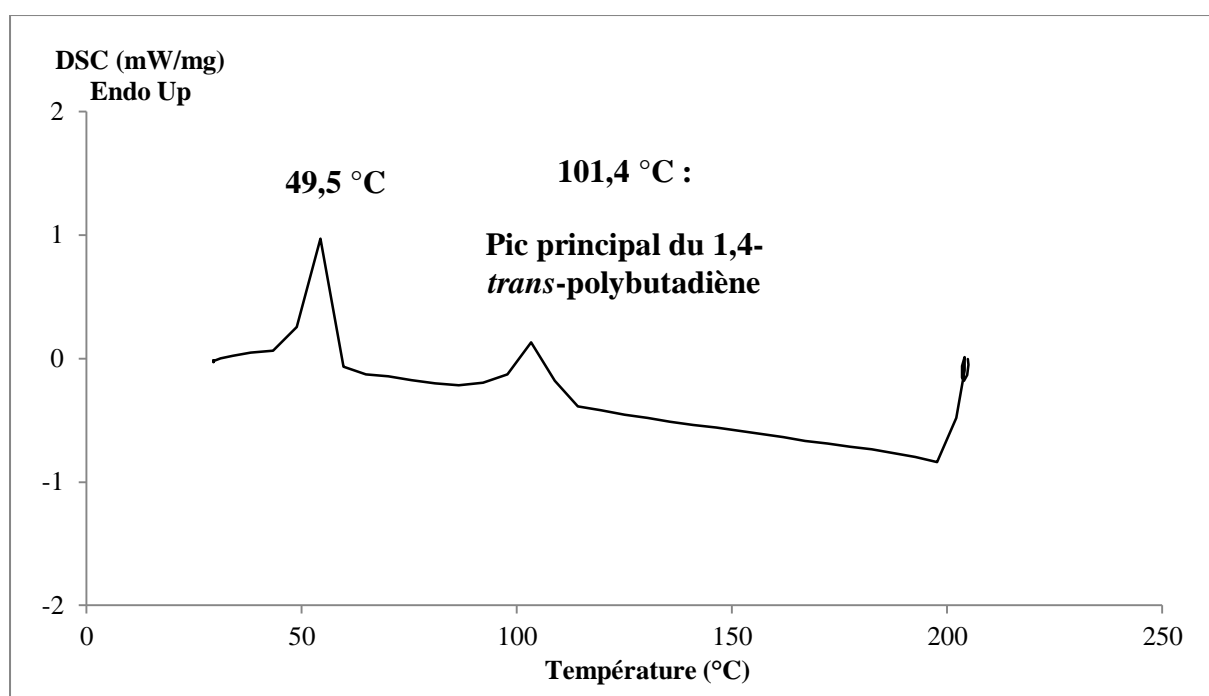


Figure III-16 : Thermogramme de l'échantillon de polybutadiène AVPI3 préalablement mis en forme. Vitesse de chauffage :  $10\text{ °C.min}^{-1}$  ; température maximale :  $205\text{ °C}$ .

Afin de vérifier l'hypothèse de l'existence de deux phases cristallines dans le polybutadiène AVPI3 analysé par DSC, des films fins de ce polymère ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX). Trois configurations (Figure III-17) ont été utilisées pour ces analyses : une configuration dite symétrique ( $\theta/2\theta$ ), une configuration asymétrique  $0,5^\circ$ , où le faisceau incident rasant forme un angle de  $0,5^\circ$  avec la surface du film, et une configuration asymétrique  $1^\circ$ , où le faisceau incident rasant forme un angle de  $1^\circ$  avec la surface du film. Dans ces deux dernières configurations, la position du détecteur n'est pas modifiée.

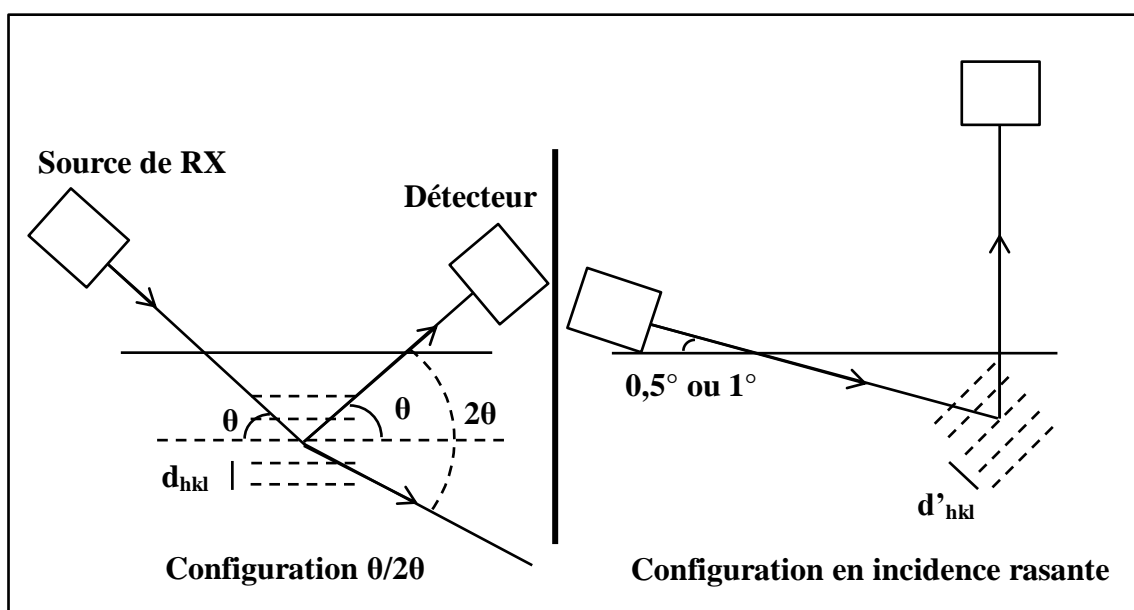


Figure III-17 : Configurations de diffraction des rayons X utilisées pour le polybutadiène AVP13. En configuration  $\theta/2\theta$  (à gauche), les rayons sondent une plus grande épaisseur de matériau. Le rayon réfracté forme un angle de  $2\theta$  avec le rayon réfléchi. En incidence rasante,  $0,5^\circ$  ou  $1^\circ$  (à droite), les rayons sondent une plus petite épaisseur de matériau, mais interagissent avec des cristallites orientés différemment.

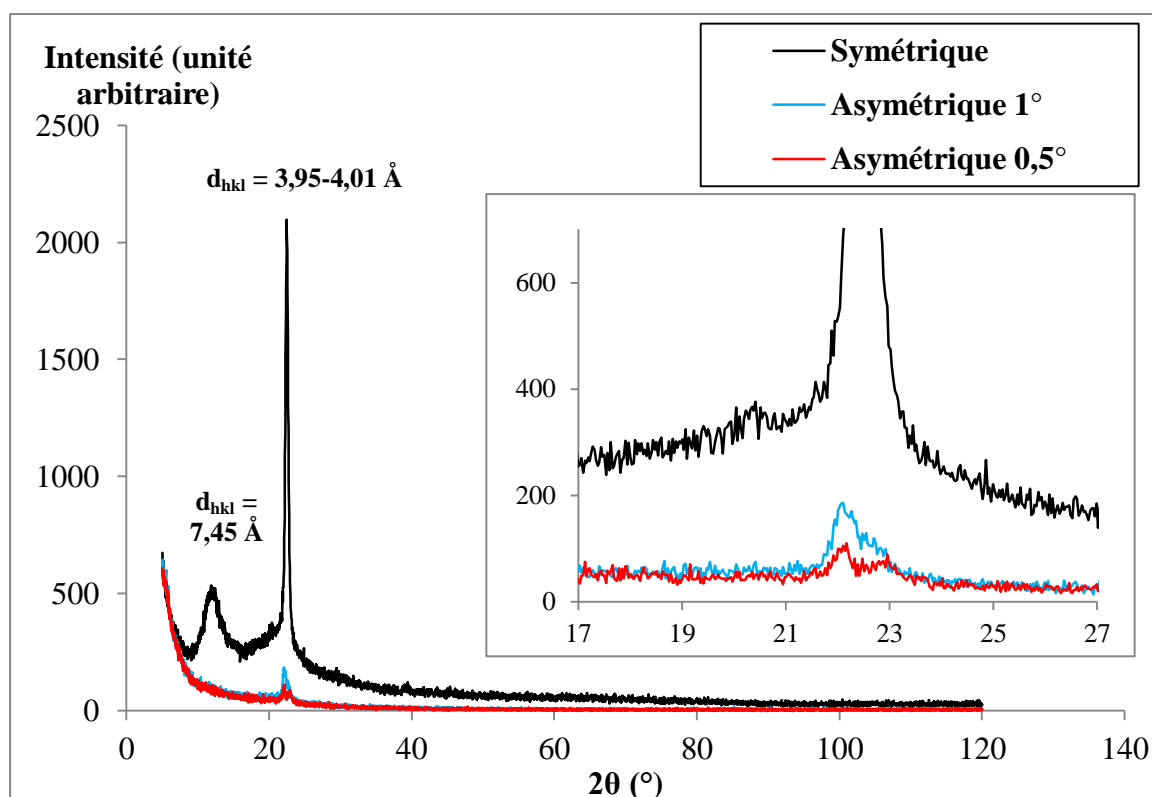


Figure III-18 : Diffractogrammes de l'échantillon de polybutadiène AVP13 mis sous forme de film. En noir mesure symétrique, en bleu et rouge mesures asymétriques à incidences  $1^\circ$  et  $0,5^\circ$  respectivement ; photons  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,542476 \text{ \AA}$ ) ; pas de mesure  $0,031^\circ$  ; durée du pas 5 s.

Chaque pic de diffraction correspond à une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  calculée à partir de la loi de Bragg (III-8), où  $n$ , l'ordre de réflexion, est un entier généralement égal à 1,  $\theta$ , le demi-angle de déviation, correspond à la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X utilisés.

$$2 * d_{hkl} * \sin \theta = n * \lambda \quad \text{(III-8)}$$

Les diffractogrammes obtenus à partir de ces trois configurations (Figure III-18) montrent l'existence de deux pics de diffraction dans la configuration symétrique et d'un seul pic ayant deux contributions dans les deux configurations asymétriques. Le pic centré autour de  $22^\circ$  et correspondant à une phase cristalline de distance inter-réticulaire  $d_{hkl} = 4 \text{ \AA}$ , est commun aux trois configurations. L'absence du pic autour de  $10^\circ$  à incidence rasante peut être due à une orientation préférentielle des cristallites, ou à l'absence de cette phase à la surface du matériau. Les deux possibilités sont envisageables puisque le refroidissement du film après la mise en presse n'est pas homogène. Toutefois, compte tenu de l'intensité réduite du pic à  $22^\circ$  dans les deux derniers diffractogrammes, et compte tenu du rapport d'intensités entre les pics à  $10^\circ$  et à  $22^\circ$  dans la configuration  $\theta/2\theta$ , la présence du pic autour de  $10^\circ$  dans les diffractogrammes issus des configurations asymétriques n'est pas à exclure.

La largeur à mi-hauteur du pic à  $10^\circ$  semble indiquer qu'il est lié à des cristallites de faibles tailles noyées dans une phase amorphe [19]. Ceci est en corrélation avec la température de fusion, assez basse, de  $50^\circ\text{C}$ .

Afin de déterminer si la provenance d'une seconde phase cristalline dans le polybutadiène AVP13 était due à l'existence de segments formés des motifs d'insertion 1,2 ou 1,4-*cis* successifs, la distribution de ces motifs d'insertion le long de la chaîne a été vérifiée par l'étude du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de ce polymère. Ce dernier ne montre que la présence de motifs d'addition 1,4-*cis* et 1,2 isolés, c'est-à-dire dont les deux motifs voisins sont issus d'une addition 1,4-*trans*.

Deux études [20, 21] attribuent le pic de fusion de plus basse température à une transition de phase monoclinique-hexagonal, et le pic à plus haute température à une vraie fusion (transition solide-liquide). Toutefois, les températures de fusion mesurées par DSC dans ces travaux sont plus élevées que celles mesurées dans la présente étude :  $66$  à  $83^\circ\text{C}$  pour la plus basse,  $164^\circ\text{C}$  pour la plus haute. Un défaut de calibration de l'appareil DSC explique les

faibles températures mesurées pour le polybutadiène AVP13, mais ne remet pas en cause l'existence de deux pics de fusion sur le thermogramme.

## 2. Les polyéthylènes modifiés (PEs)

Les taux de C=C restant après hydrogénation ont été quantifiés par spectroscopies IRTF et RMN  $^1\text{H}$ . Ils sont reliés aux taux d'hydrogénation par la relation suivante :  $Tx(\text{hydrogénation}) = 4 * (Tx(\text{C} = \text{C})_{PB} - Tx(\text{C} = \text{C})_{PEs})$ . Ni les masses molaires moyennes en nombre,  $\bar{M}_n$ , ni les indices de polydispersité,  $IP$ , des polymères hydrogénés n'ont été mesurés car ces caractéristiques sont réputées invariables pendant la réaction d'hydrogénation [11, 17, 18].

### a) Caractérisation des PEs par spectroscopie IRTF

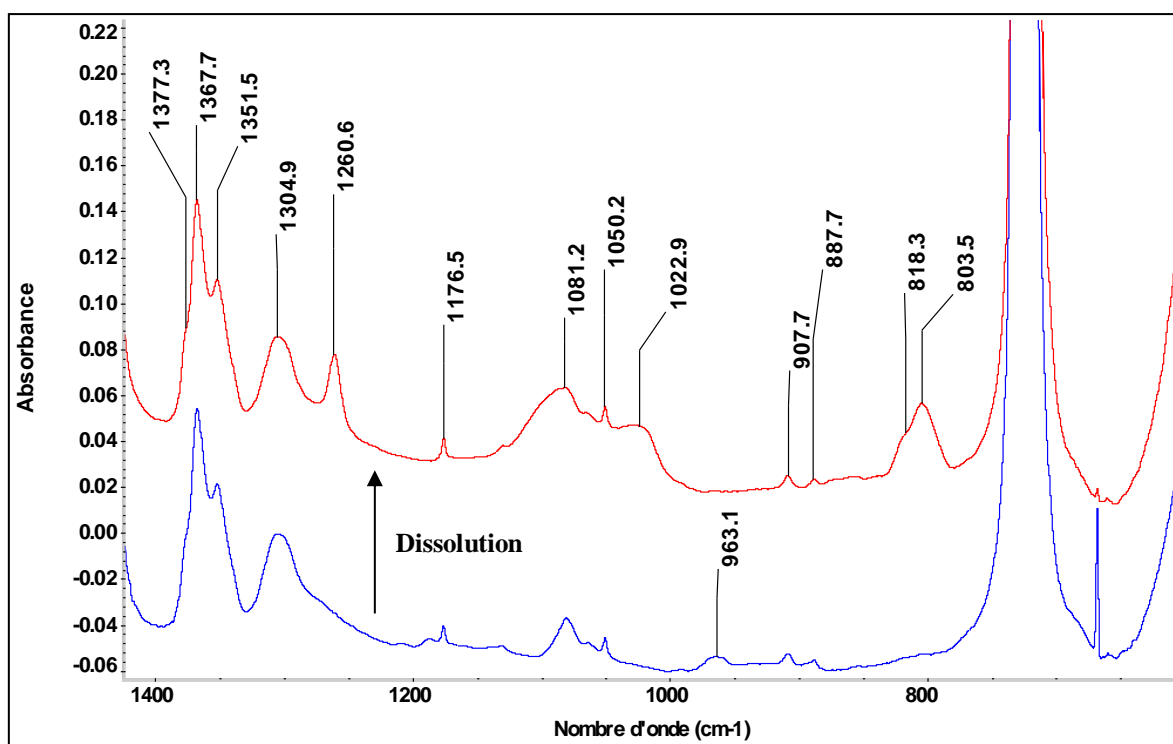


Figure III-19 : Spectres IRTF du PE ATO<sup>®</sup>, région 650 – 1 400-cm<sup>-1</sup>. En bas, spectre d'un échantillon mis en presse ; en haut, spectre d'un échantillon dissout, précipité, puis mis en presse.

L'évolution des TV présents dans les chaînes des PEs au cours de l'irradiation étant suivie par spectroscopie infrarouge, une bonne connaissance des spectres infrarouge des échantillons vierges est primordiale. Cette section a donc pour but de présenter d'une part les spectres infrarouge des différents PEs, et d'autre part les attributions des raies qui y sont présentes.

Le polyéthylène de référence a été obtenu par hydrogénation d'un polyéthylène commercial, le PE ATO<sup>®</sup>, contenant initialement des insaturations vinyliques. Ce choix s'explique par la difficulté que nous avons eue à hydrogéner complètement le polybutadiène, malgré des durées d'hydrogénation de l'ordre de 24 heures ( $[TV] = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ ). En effet, il est possible que le catalyseur de l'hydrogénation ait été faiblement exposé à l'oxygène, et donc légèrement désactivé, suite à une augmentation de la concentration en oxygène dans la boîte à gants (100 ppm).

Nous avons constaté expérimentalement que les intensités des raies d'absorption infrarouge du spectre du PE ATO<sup>®</sup> dépendaient de la méthode de mise en forme. La Figure III-19 et la Figure III-20 montrent deux spectres du polymère commercial PE ATO<sup>®</sup> dans les régions spectrales  $600 - 1\,400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1\,500 - 6\,000 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement (attributions Tableau III-10 et Tableau III-11). L'un des spectres est obtenu à partir d'un film commercial de  $50 \mu\text{m}$  pressé à chaud, et le second est obtenu à partir du polymère dissout, précipité, puis pressé. Le film commercial est dissout dans du toluène à  $110^\circ\text{C}$  et reprécipité dans du méthanol à température ambiante, suivant une procédure identique à celle appliquée aux PEs obtenus après hydrogénation (voir partie II).

La comparaison des deux spectres du PE ATO<sup>®</sup> repressé et du PE ATO<sup>®</sup> reprécipité montre d'une part l'apparition des raies nouvelles ou la disparition de certaines raies dans le spectre du polymère reprécipité, et d'autre part la variation des intensités relatives des raies communes aux deux spectres. Cette différence a déjà été observée, sans toutefois être expliquée [22]. La première différence observable est la disparition de la raie à  $965 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations de déformations symétriques, *trans* =CH wag, des *trans*-vinyliques. Son absence dans le spectre du PE ATO<sup>®</sup> reprécipité tend à montrer que ces dernières sont contenues dans des chaînes courtes. Par ailleurs, la persistance des raies à  $909$  et  $887 \text{ cm}^{-1}$ , attribuées à des vibrations de déformation symétrique hors du plan des méthylènes, =CH<sub>2</sub> wag, respectivement dans les groupements vinyliques et dans les groupements vinyliques, signe la présence de ces groupements dans les chaînes longues de ce polyéthylène.

Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Avant / Après dissolution et précipitation
1377	Déformation angulaire symétrique dans le plan des -CH <sub>3</sub> : $\delta_{s\ CH_3}$	O / O
1367	Déformation symétrique hors du plan des -CH <sub>2</sub> - : $\omega_{CH_2}$ Phase cristalline	O / O
1351	Déformation symétrique hors du plan des -CH <sub>2</sub> - : $\omega_{CH_2}$ Phase amorphe	O / O
1305	Déformation symétrique hors du plan des -CH <sub>2</sub> - : $\omega_{CH_2}$ Phase amorphe	O / O
1261	Déformation symétrique hors du plan des -CH <sub>2</sub> - : $\omega_{CH_2}$	N / O
1176	Déformation symétrique hors du plan des -CH <sub>2</sub> - : $\omega_{CH_2}$ Phase cristalline <sup>a</sup>	O / O
1081	Elongation des C-C du squelette : $\nu_{C-C}$ + Déformation symétrique hors du plan des -CH <sub>2</sub> - : $\omega_{CH_2}$	O / O
1050	Déformation antisymétrique hors du plan des -CH <sub>2</sub> - : $\tau_{CH_2}$ Phase cristalline <sup>a</sup>	O / O
1023	Elongation des C-C du squelette : $\nu_{C-C}$	O / O
963	Déformation symétrique hors du plan des =CH <i>trans</i> -vinylènes : $\omega_{CH}$	O / N
908	Déformation symétrique hors du plan des =CH <sub>2</sub> vinyles : $\omega_{CH_2}$	O / O
887	Déformation antisymétrique dans le plan des -CH <sub>3</sub> : $r_{CH_3}$ + Déformation symétrique hors du plan des =CH <sub>2</sub> vinylidènes : $\omega_{CH_2}$	O / O
818	Elongation des C-C du squelette : $\nu_{C-C}$ <sup>b</sup>	N / O
804	Elongation des C-C du squelette : $\nu_{C-C}$ <sup>b</sup>	N / O
730 Saturée	Déformation antisymétrique dans le plan des -CH <sub>2</sub> - : $r_{CH_2}$ Phase cristalline	O / O
720 Saturée	Déformation antisymétrique dans le plan des -CH <sub>2</sub> - : $r_{CH_2}$ Phase amorphe + Phase cristalline	O / O

Tableau III-10 : Attributions des raies d'absorption infrarouge des spectres de PE ATO®. O : raie présente ; N : raie absente. Région 650 – 1 400 cm<sup>-1</sup>. (a) [13] ; (b) [23].

Dans la région des hauts nombres d'onde, les spectres du PE ATO<sup>®</sup> seulement repressé et du PE ATO<sup>®</sup> pressé après dissolution / reprecipitation sont similaires. Les spectres correspondants et les attributions sont représentés dans la Figure III-20 et le Tableau III-11 respectivement.

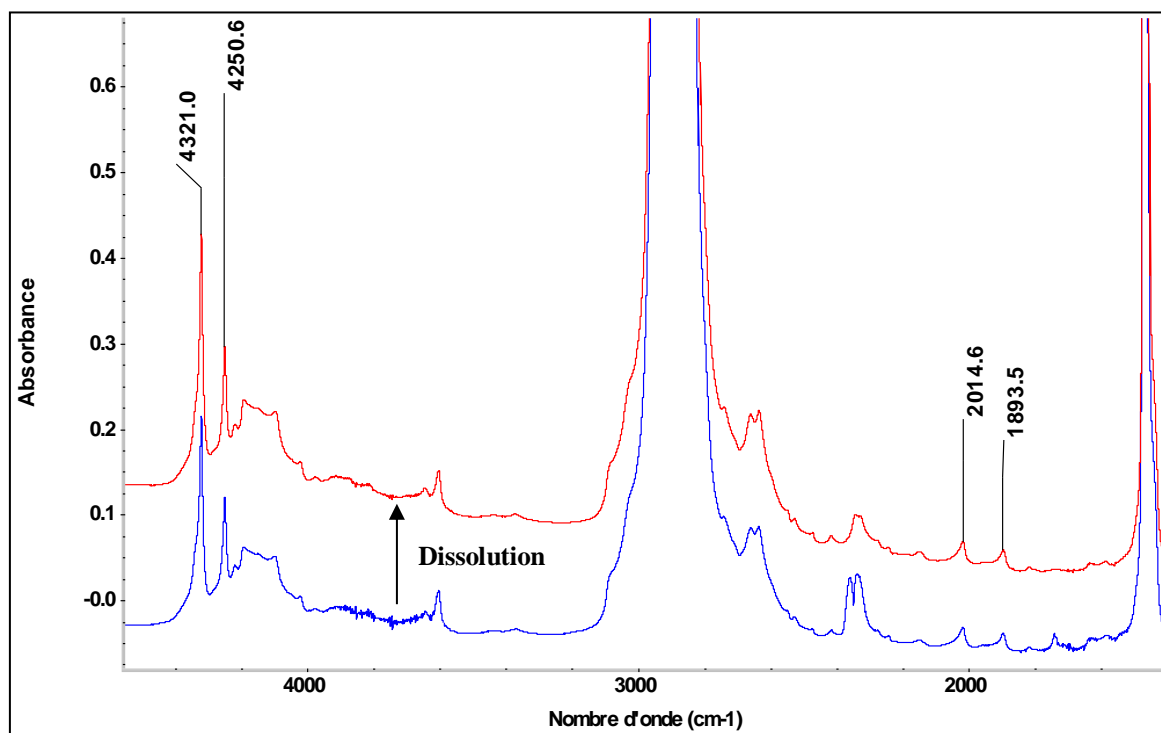


Figure III-20 : Spectres IRTF du PE ATO<sup>®</sup>, région 1 500 – 4 500  $\text{cm}^{-1}$ . En bas, spectre d'un échantillon mis en presse ; en haut, spectre d'un échantillon dissout, précipité, puis mis en presse.



Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
4322	Bande de combinaison <sup>a</sup> ( $\nu_a + \delta$ ) CH <sub>2</sub>
4248	Bande de combinaison <sup>a</sup> ( $\nu_s + \delta$ ) CH <sub>2</sub>
4200-4000	Bande de combinaison <sup>b</sup> ( $\nu_a + \omega$ ) CH <sub>2</sub> + Bande de combinaison <sup>b</sup> ( $2\nu_a + \omega$ ) CH <sub>2</sub> + <sup>a</sup> Second harmonique des vibrations de déformation symétrique dans le plan $\delta_{CH_2}$
2960-2850	Elongations symétriques ( $\nu_s$ ) et antisymétriques ( $\nu_a$ ) des -CH <sub>2</sub> - et des CH <sub>3</sub>
2015	Combinaison 1304 cm <sup>-1</sup> et 720 cm <sup>-1</sup>
1893	Combinaison 1176 cm <sup>-1</sup> et 730 cm <sup>-1</sup>
1473	Déformation angulaire symétrique dans le plan des -CH <sub>2</sub> - : $\delta_{CH_2}$ Phase cristalline
1461	Déformation angulaire symétrique dans le plan des -CH <sub>2</sub> - : $\delta_{CH_2}$ Phase amorphe

Tableau III-11 : Attribution des raies infrarouge des spectres de PE ATO<sup>®</sup> avant et après dissolution et précipitation. Région 1 500 – 6 000 cm<sup>-1</sup>. (a) [24]. (b) [25]. La zone comprise entre 4 000 et 4 400 cm<sup>-1</sup> regroupe plusieurs raies liées tant à des harmoniques des déformations dans le plan des groupements CH<sub>2</sub> qu'à la combinaison de ces déformations avec les elongations de ces mêmes groupements.

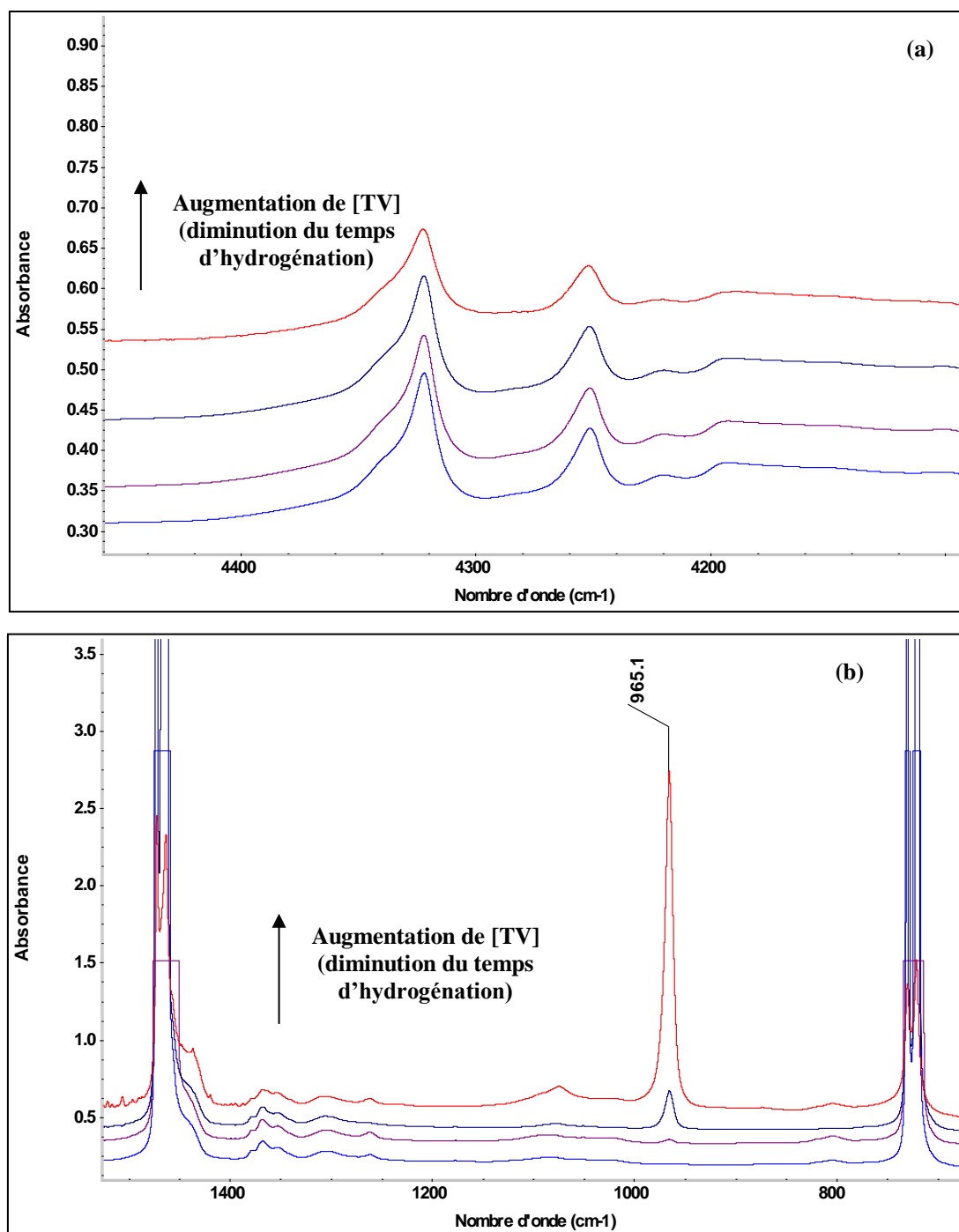


Figure III-21 : Spectres IRTF de quatre échantillons de PE dont les [TV] sont échelonnées sur quatre ordres de grandeur. De bas en haut :  $4,47.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $4,05.10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $4,32.10^{-1} \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $3,79 \text{ mol.kg}^{-1}$ . (a) Région  $4\,100 - 4\,500 \text{ cm}^{-1}$ . (b) Région  $700 - 1\,500 \text{ cm}^{-1}$ . Région  $2\,700 - 3\,100 \text{ cm}^{-1}$  non montrée car les raies d'absorption attribuées aux vibrations de valence saturent dans les quatre spectres.

Les PE sont obtenus par hydrogénation de l'échantillon de polybutadiène AVP13. L'avancement de l'hydrogénation est suivi à travers l'évolution de la raie d'absorption à

965  $\text{cm}^{-1}$  liée aux vibrations de déformation symétrique hors du plan des =CH dans les groupements *trans*-vinylènes. L'absorbance diminue lorsque le degré d'hydrogénation augmente. La Figure III-21-a et la Figure III-21-b regroupent les spectres de quatre échantillons de PEs dont les concentrations résiduelles en C=C sont échelonnées sur quatre ordres de grandeur. Dans un souci de comparaison, les absorbances ont été normalisées à l'épaisseur des films. Les attributions des raies présentes dans les spectres de PEs sont présentées dans le Tableau III-10 et le Tableau III-11.

Lorsque la concentration en C=C *trans*-vinylènes augmente, *i. e.* lorsque l'absorbance de la raie à 965  $\text{cm}^{-1}$  augmente, les absorbances des raies à 1 093  $\text{cm}^{-1}$  et 1 074  $\text{cm}^{-1}$  augmentent également (Figure III-21-b). Comme attendu, les absorbances des raies de combinaison et d'harmoniques situées entre 4 000 et 4 400  $\text{cm}^{-1}$ , liées aux groupements méthylènes, diminuent en absorbance lorsque [TV] augmente. Cette diminution est visible notamment lorsque la concentration passe de 4,32.10<sup>-1</sup> mol.kg<sup>-1</sup> à 3,79 mol.kg<sup>-1</sup>.

Comme le polybutadiène avant hydrogénation, les échantillons les plus concentrés en C=C TV montrent une raie infrarouge à 965  $\text{cm}^{-1}$  asymétrique à cause de la raie à 985  $\text{cm}^{-1}$ . Les PEs issus de l'hydrogénation partielle du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier ne devraient pas posséder de groupements *trans-trans*-diènes. Pour le moment, l'attribution de cette raie n'est pas finalisée.

### **b) Concentrations en C=C dans les PEs**

Les concentrations en C=C TV dans les PEs, résultant de l'hydrogénation du polybutadiène, sont déterminées par spectroscopie IRTF, à partir de la loi de Beer-Lambert. Les insaturations TV sont étudiées à travers la raie d'absorption à 965  $\text{cm}^{-1}$  liée aux vibrations de déformations symétriques hors du plan des liaisons =CH (*trans* CH wag), des groupements C=C TV.

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance d'une raie donnée à la concentration du vibreur correspondant, par le biais du coefficient d'extinction molaire de la vibration considérée et de l'épaisseur traversée selon  $A = \varepsilon * l * c$ . Cette loi peut également s'écrire sous la forme  $A = \alpha * l$ , permettant de relier, pour un polymère donné, l'absorbance à l'épaisseur traversée.

Comme indiqué dans le chapitre 2 (section I-2-a-ii) les épaisseurs utilisées au cours de ce travail correspondent à des épaisseurs spectroscopiques. Ces dernières sont obtenues à partir des interférences apparaissant sur des spectres IRTF obtenus à 0° avec un faisceau polarisé

(chapitre 2, équation II-21). Ce calcul nécessite la connaissance des indices de réfraction,  $n$ , des polymères dans le domaine de longueurs d'onde utilisées. Pour ce faire, nous avons tracé une droite d'étalonnage,  $\frac{1}{2 \cdot i} = n \cdot e_{spectro} = f(e_{pesée})$ . La pente de cette droite permet de remonter à  $n$  en considérant les épaisseurs spectroscopiques et déterminées par pesées identiques (Figure III-22). La valeur de cette pente dépend du polymère et varie entre 0,95 et 1,17.

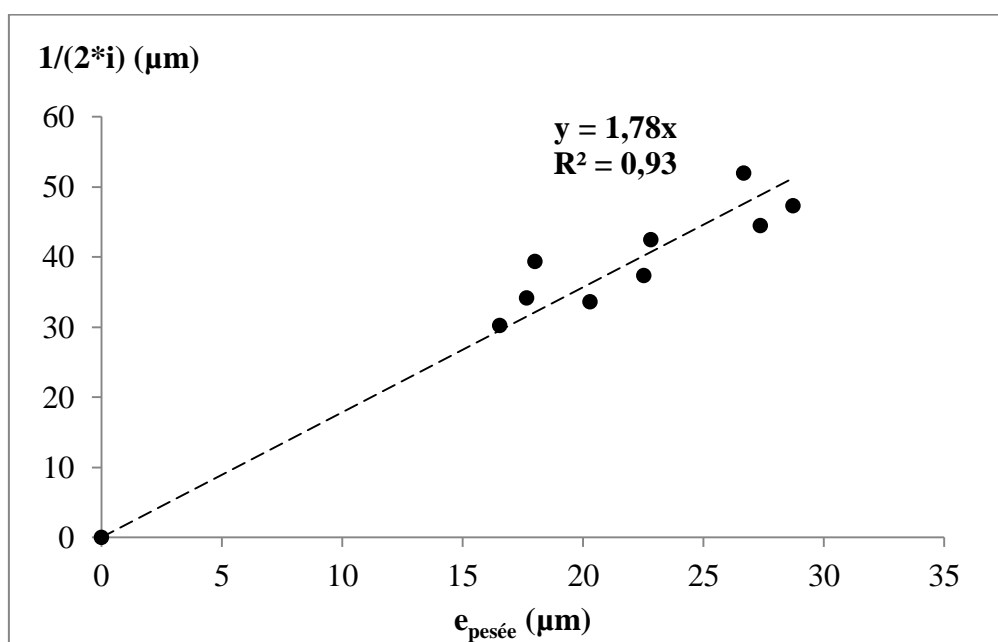


Figure III-22 : Evolution du rapport  $1/(2 \cdot i)$  en fonction de l'épaisseur déterminée par pesée avec  $\rho$  égal à  $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$ , pour l'échantillon AVH16.

Le graphe de la Figure III-23 montre que la valeur de  $n$  fluctue autour d'une valeur moyenne de  $1,607 \pm 0,113$  (7 %) et ne semble pas dépendre de la concentration en C=C dans les polymères. Nous avons donc choisi de retenir la valeur de  $n = 1,607$  pour calculer les épaisseurs spectroscopiques des films de PEs.

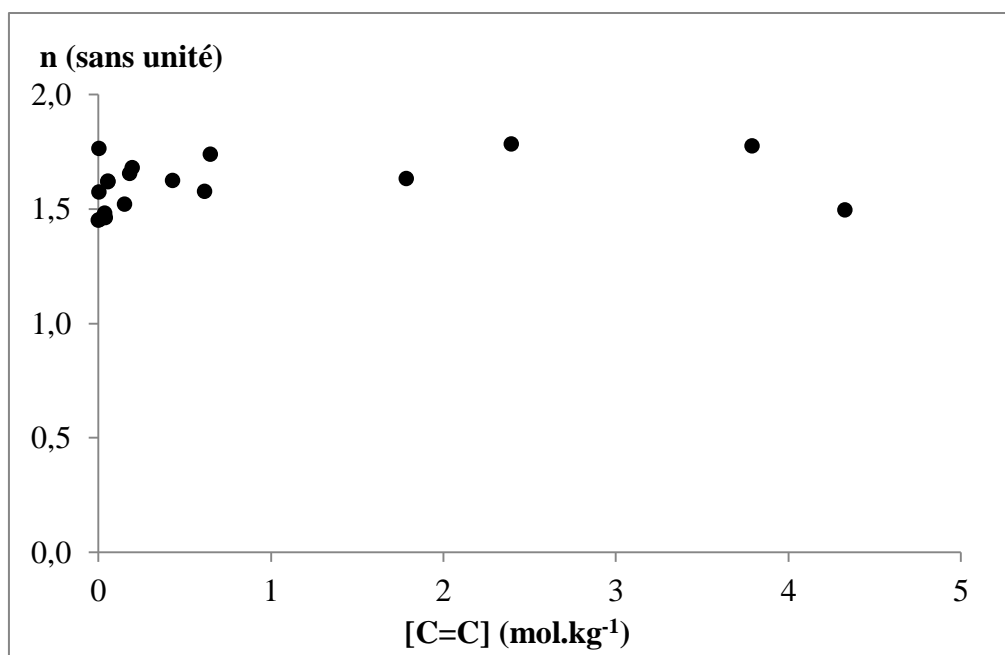


Figure III-23 : Evolution de la valeur de  $n$  en fonction de la concentration  $[TV]$ .

Le coefficient  $\alpha$  ( $A = \alpha * e_{spectro}$ ) a été déterminé, pour tous les PEs, à l'exception du plus concentré, en traçant une droite d'étalonnage reliant l'absorbance à l'épaisseur spectroscopique,  $A_{55} = f(e_{55})$ .  $A_{55^\circ}$  est l'absorbance, mesurée à  $55^\circ$ , de la raie à  $965\text{ cm}^{-1}$ . La grandeur  $e_{55^\circ}$  est l'épaisseur spectroscopique traversée par le rayonnement infrarouge lorsque l'angle d'incidence est de  $55^\circ$ , avec un indice de réfraction  $n = 1,607$  (voir chapitre 2, section II-2). Pour tracer chaque droite, une série de films d'épaisseurs comprises entre  $20\text{ }\mu\text{m}$  et  $e_{max}$  ont été mis en forme et analysés. La valeur de  $e_{max}$  est fonction de la concentration en C=C dans le polymère. Elle est choisie telle que l'absorbance de la raie à  $965\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre correspondant soit proche de 1,1.

Un exemple de droite d'étalonnage est donné dans la Figure III-24. La pente,  $\alpha$ , de cette droite est le produit du coefficient d'extinction molaire,  $\epsilon'$  ( $\text{kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), de la raie d'absorption à  $965\text{ cm}^{-1}$  et de la concentration en *trans*-vinylènes,  $[TV]$  ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ), dans le polymère. La valeur de  $\epsilon'$  ( $\epsilon' = \epsilon * \rho$ ) a été calculée à partir de la valeur de  $\epsilon$  de  $169\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [26] et d'une valeur de la masse volumique de  $0,92\text{ kg.L}^{-1}$  [27] que nous avons considérée indépendante de la concentration en C=C : ( $\epsilon' = 155\text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Le Tableau III-12 regroupe les concentrations en C=C dans les PEs, déterminées par cette méthode.

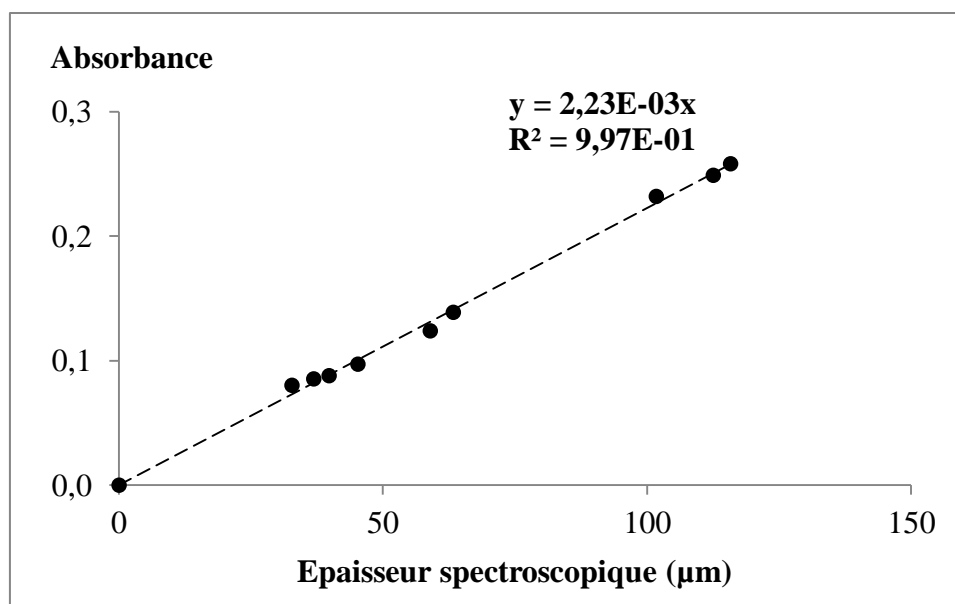


Figure III-24 : Tracé de points  $A_{55^\circ} = f(e_{55^\circ})$  pour l'échantillon AVH24, avec  $n=1,607$ .

Nom échantillon	[TV] (mol.kg <sup>-1</sup> )		Nom échantillon	[TV] (mol.kg <sup>-1</sup> )
AVH23 (PE ATO <sup>®</sup> hydrogéné)	0		AVH24	1,51.10 <sup>-1</sup>
AVH20	1,45.10 <sup>-3</sup>		AVH11	1,80.10 <sup>-1</sup>
AVH19	1,81.10 <sup>-3</sup>		AVH13	1,97.10 <sup>-1</sup>
AVH08	4,47.10 <sup>-3</sup>		AVH10	4,32.10 <sup>-1</sup>
AVH17	6,26.10 <sup>-3</sup>		AVH26	6,51.10 <sup>-1</sup>
AVH15	3,72.10 <sup>-2</sup>		AVH25	1,78
AVH18	4,05.10 <sup>-2</sup>		AVH16	2,39
AVH14	5,63.10 <sup>-2</sup>		AVH12	3,79
AVH09	5,66.10 <sup>-2</sup>		AVH21	4,33

Tableau III-12 : Concentrations en insaturations trans-vinylènes dans les polyéthylènes modifiés. Valeurs croissantes, déterminées à partir de la loi de Beer-Lambert, avec un coefficient d'extinction molaire égal à 155 kg.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

La concentration en C=C dans le PE le plus concentré, AVH22, n'a pas pu être déterminée par la méthode précédente. En effet, la raie à 965 cm<sup>-1</sup> sature rapidement et il faudrait des films d'une épaisseur de l'ordre de 10 μm pour que son absorbance soit inférieure à 1,1. Obtenir par mise en presse un film d'épaisseur inférieure à 10 μm s'est révélé impossible. Par

souci d'économie de matériau, nous avons renoncé à préparer des films de AVH22 par spin-coating (voir chapitre 2, section II-1-b). Par conséquent, la concentration en C=C TV dans cet échantillon a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$ , dans du  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  anhydre, à  $110^\circ\text{C}$ . Le spectre correspondant est représenté dans la Figure III-25. Les attributions et les intégrations correspondantes sont regroupées dans le Tableau III-13 et la Figure III-26.

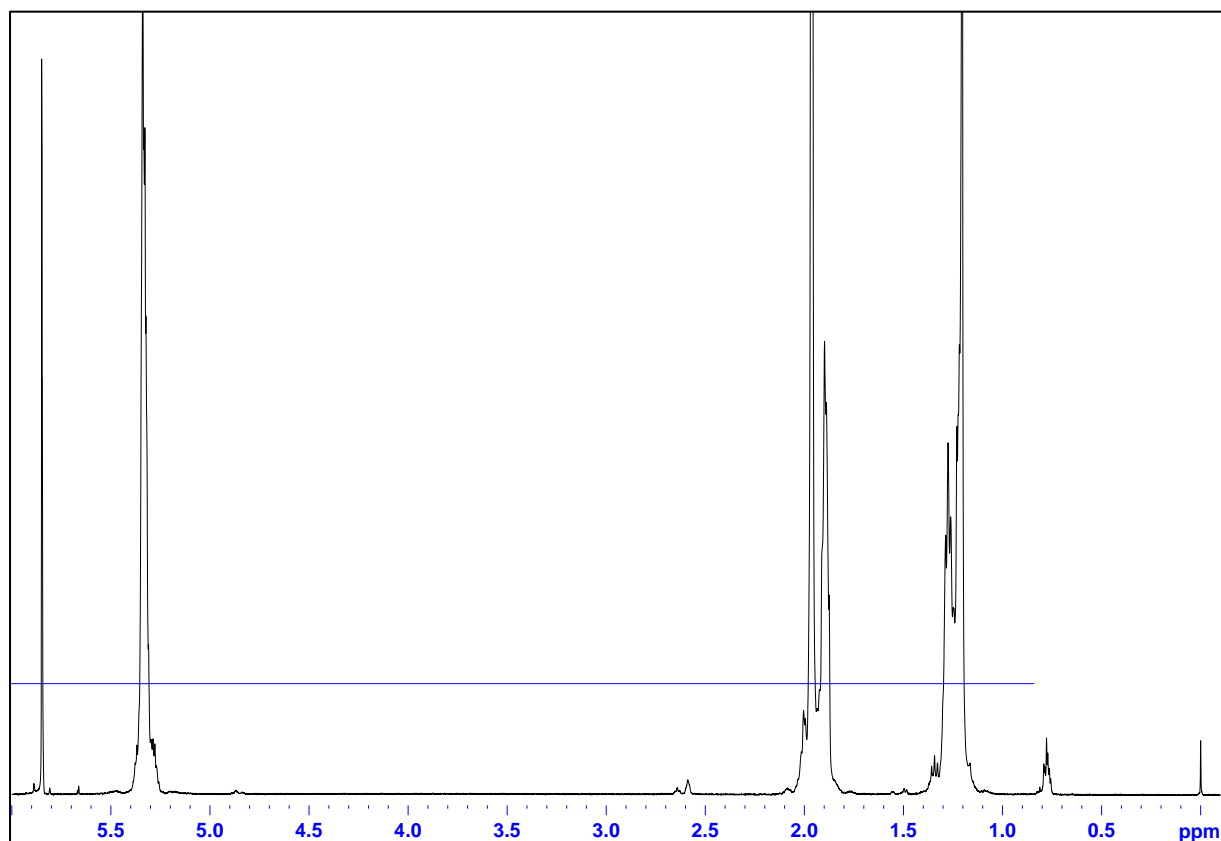


Figure III-25 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'échantillon AVH22. Conditions d'acquisition :  $110^\circ\text{C}$ , solvant  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  anhydre, programme de pulses zg30,  $NS = 256$ ,  $D_1 = 5$  s.

Label	$\delta$ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
	0,06	**	Singulet	TMS
<b>a</b>	0,8	3,00	2 Triplets	-CH <sub>3</sub> bouts de chaînes et -CH <sub>3</sub> vinyles hydrogénés (= éthyles)
<b>b</b>	1,2	64,7514	Singulet + épaulements	-CH <sub>2</sub> - alkyles des motifs d'insertion 1,4- <i>trans</i> et 1,4- <i>cis</i> hydrogénés
<b>c</b>	2,0	85,7156	Multiplets	-CH <sub>2</sub> - allyles des motifs d'insertion 1,4- <i>trans</i> (et 1,4- <i>cis</i> ) résiduels
<b>d</b>	5,4	42,6142	Singulet + épaulements	-CH= des motifs d'insertion 1,4- <i>trans</i> (et 1,4- <i>cis</i> ) résiduels
	5,91	**	Singulet	Résidu non deutéré de C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>

Tableau III-13 : Intégrations et attributions des pics du spectre RMN <sup>1</sup>H de l'échantillon AVH22.

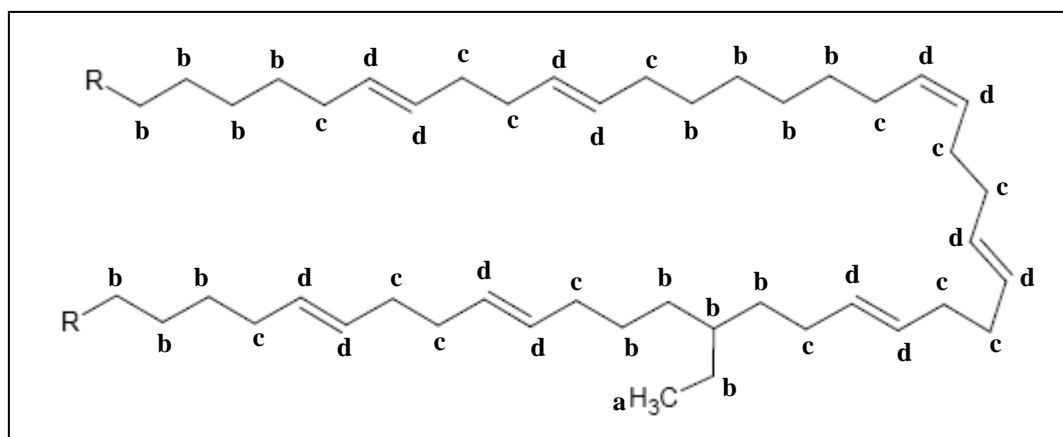


Figure III-26 : Formule topologique du polybutadiène partiellement hydrogéné AVH22 et attributions des pics du spectre RMN <sup>1</sup>H.

Tous les motifs d'insertion 1,2 sont hydrogénés dans le polymère AVH22. Leur signal RMN <sup>1</sup>H est alors situé à 0,8 ppm. En revanche, il est impossible de savoir s'il reste des insaturations *cis*-vinyloxy, puisque le pic attribué à ce groupement est au même déplacement chimique que celui attribué aux *trans*-vinyloxy. L'équation (III-9) permet de calculer le taux de C=C résiduelles à partir des intégrations des pics du spectre.

$$Tx(C = C) = 100 * \frac{Nb(C = C)}{Nb(C)} = 100 * 0,5 * \frac{Nb(Csp^2)}{Nb(Csp^2) + Nb(Csp^3)}$$



D'où :

$$Tx(C = C) = 100 * 0,5 * \frac{Int(d)}{Int(d) + \frac{Int(c)}{2} + \frac{Int(b)}{2} + \frac{Int(a)}{3}} \quad (\text{III-9})$$

A partir du taux de C=C, il est possible de calculer la concentration en mol.kg<sup>-1</sup> (Annexe 3) :

$$[C = C] = \frac{Tx(C = C)}{100 * A} \quad (\text{III-10})$$

Avec :

$$A = 2 * \frac{Tx(C = C)}{100} * M(CH) + (1 - 2 * \frac{Tx(C = C)}{100}) * M(CH_2) \quad (\text{III-11})$$

A s'exprime en kg.mol<sup>-1</sup>,  $M(CH)$  et  $M(CH_2)$  sont les masses molaires (en kg.mol<sup>-1</sup>) des groupements CH et CH<sub>2</sub>, respectivement.

L'échantillon AVH22 a donc 17,9 % de C=C résiduelles, ce qui correspond à une concentration en C=C égale à 13,1 mol.kg<sup>-1</sup>.

Afin de vérifier la cohérence entre les concentrations en C=C *trans*-vinylènes,  $[TV]$ , obtenues par spectroscopie IRTF et celles obtenues par spectroscopie RMN, quelques PEs ont été analysés par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. La combinaison des résultats obtenus par RMN <sup>1</sup>H et des droites d'étalonnage obtenues par spectroscopie IRTF conduit à un coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  égal à 184 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, soit supérieur de 9 % à la valeur utilisée ici,  $\varepsilon = 169$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, qui lui-même est très élevé par rapport au coefficient de 124 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (+ 48 %) obtenu à partir d'analyses IRTF de solutions liquides de *trans*-3-hexène dans le cyclohexane [28].

Comme dans la plupart des études des polymères sous rayonnements ionisants, nous retiendrons la valeur de 169 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> pour la caractérisation des PEs vierges et modifiés par les irradiations dans la présente étude.

### c) Taux de groupes latéraux

Tous les échantillons de PEs ne sont pas issus du même polymère initial. Ils n'ont donc pas nécessairement le même taux de groupes latéraux de type éthyle. Ces derniers sont issus de l'hydrogénation des groupements vinyloxy obtenus lors des additions 1,2 au cours de la polymérisation. Ce taux est déterminé à partir des spectres de RMN  $^1\text{H}$  des échantillons.

La plupart des échantillons de PEs synthétisés sont issus de l'hydrogénation du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier. Leur taux de groupes éthyles latéraux  $Tx(Et)$  peut être déterminé directement à partir du taux de motifs d'addition 1,2, puisque l'hydrogénation ne modifie pas le squelette du polymère [11, 17, 18] :

$$Tx(Et) = 100 * \frac{Nb(Et)}{Nb(C \text{ chaîne})} \quad (III-12)$$

$$= 100 * \frac{Tx(1,2)}{2 * Tx(1,2) + 4 * Tx(cis) + 4 * Tx(trans)}$$

D'après ce calcul, les échantillons issus de l'hydrogénation du polybutadiène AVP13 ont 5 groupes éthyles pour 1 000 atomes de carbone dans la chaîne, tandis que l'échantillon AVH22, issu de l'hydrogénation du polybutadiène AVP04, en compte 7 pour 1 000. A partir du Tableau III-7 et de l'équation (III-6) appliquée aux C=C de type 1,2, ces taux correspondent respectivement à des concentrations de 0,35 mol.kg<sup>-1</sup> et 0,44 mol.kg<sup>-1</sup>.

L'échantillon AVH23 (référence PE complètement hydrogéné) est issu de l'hydrogénation du PE ATO® et sa concentration en C=C est nulle. La Figure III-27 montre les intégrations et les attributions des pics du spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'AVH23. Le taux puis la concentration en groupements éthyles dans ce polymère sont calculés grâce à l'équation (III-13). Le signal à 0,8 ppm est la superposition des triplets attribués aux -CH<sub>3</sub> des groupes latéraux éthyles et des bouts de chaînes. Les chaînes macromoléculaires étant très longues, les méthyles des bouts de chaînes sont négligés dans le calcul.

$$Tx(Et) = 100 * \frac{Nb(Et)}{Nb(C \text{ chaîne})} = 100 * \frac{\frac{Int(0,8 \text{ ppm})}{3}}{\frac{Int(1,2 \text{ ppm})}{2}} \quad (III-13)$$

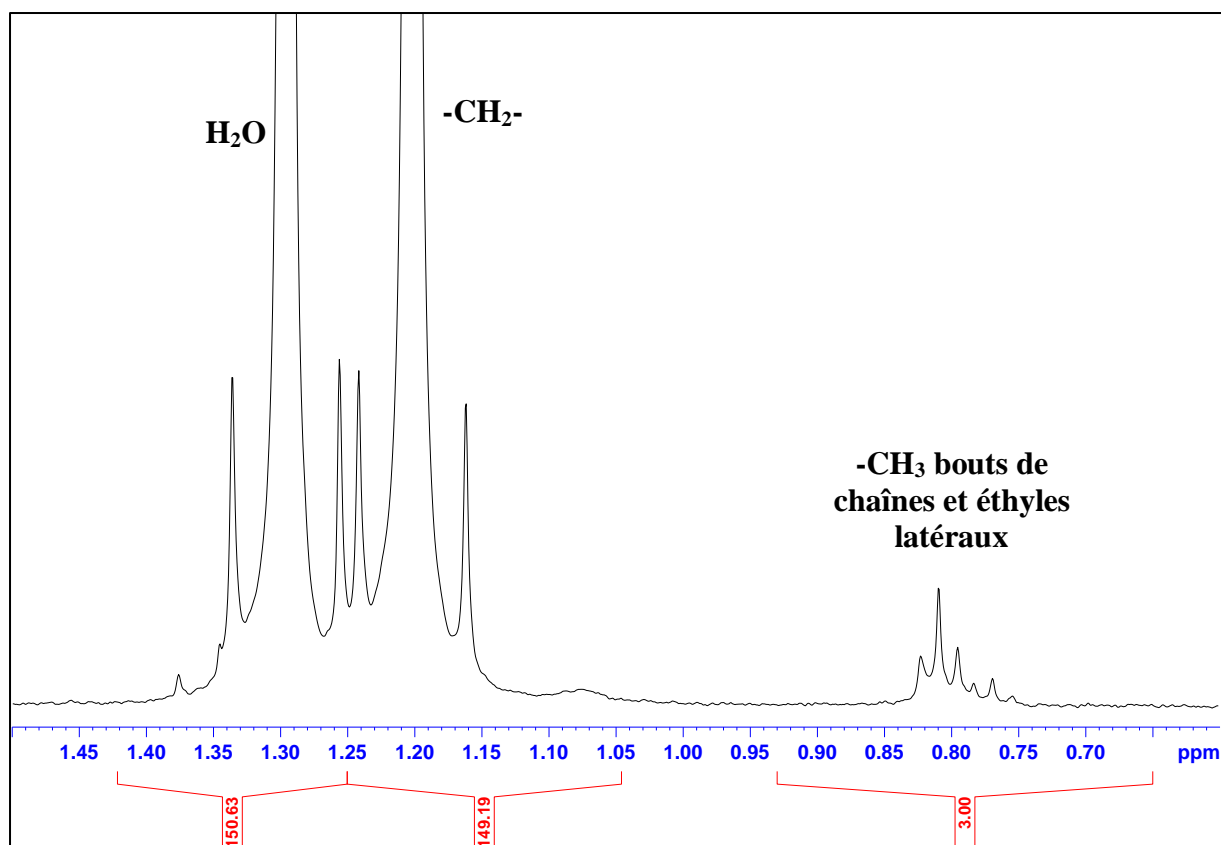


Figure III-27 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PE ATO® hydrogéné AVH23, région 1,5 – 0,6 ppm, avec les intégrations des pics. Dans la région non affichée ici, il n'y a pas d'autre pic que celui du solvant  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  à 5,91 ppm. Conditions d'acquisition : 110°C, programme de pulses zg30, NS = 256,  $D_1 = 5$  s.  $\text{H}_2\text{O}$  est présente dans le solvant.

D'après les intégrations de la Figure III-27, l'échantillon AVH23 compte 1,3 % de groupements éthyliques, soit 13 groupements pour 1 000 atomes de carbone dans la chaîne. Ce taux correspond à une concentration égale à  $0,9 \text{ mol.kg}^{-1}$ , plus importante que celle obtenue dans les autres PEs.

#### d) Caractérisations thermiques

Les températures de fusion, enthalpies de fusion et taux de cristallinité des échantillons de polybutadiène hydrogéné ont été déterminés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La Figure III-28 montre le thermogramme d'un échantillon peu concentré en  $\text{C}=\text{C}$ . Les valeurs des températures de fusion obtenues par cette méthode sont en bon accord avec celles obtenues dans des polymères proches des PEs [22]. En revanche, pour des raisons

instrumentales, les valeurs des taux de cristallinités, comprises entre 30 % et 40 %, semblent très faibles devant celles de la littérature ( $> 50\%$ ) [29].

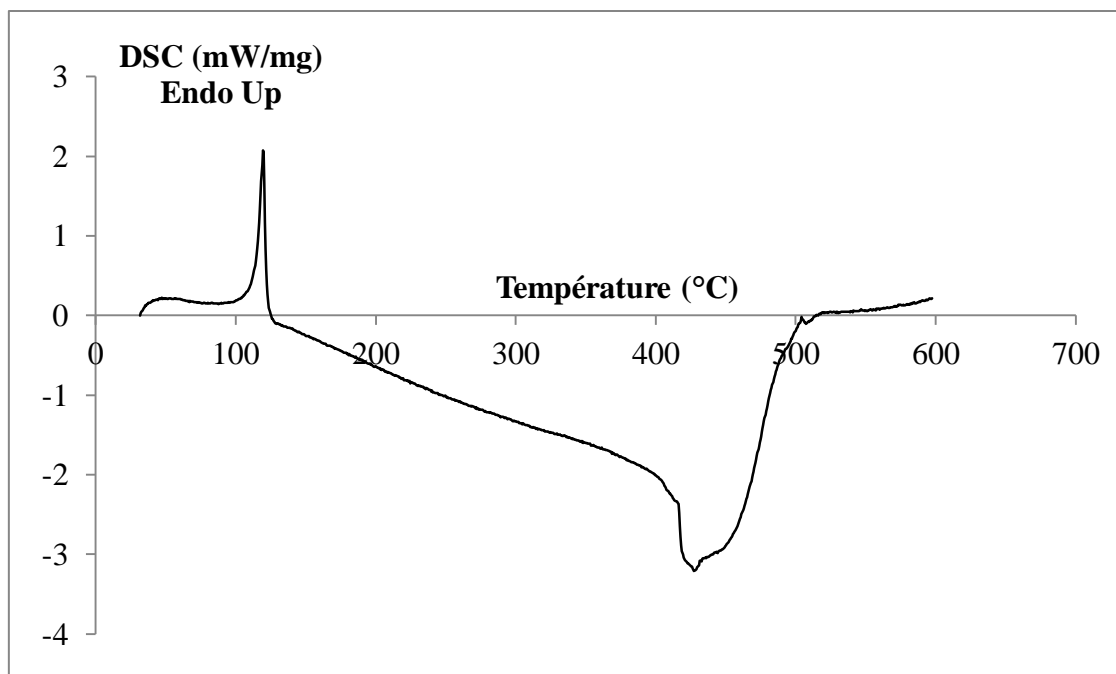


Figure III-28 : Thermogramme de l'échantillon AVH08 :  $[TV] = 4,47.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ . Vitesse de chauffage et de refroidissement :  $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  ; température maximale de dégradation :  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Température de fusion =  $114,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; taux de cristallinité : 31,3 %. Perte de masse à  $T > 480\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ATG). Lors de la dégradation du polymère, la présence d'un seul palier montre l'existence d'une seule phase dans le matériau.

Nous avons essayé d'avoir une estimation relative de la cristallinité des différents PEs en analysant le massif des raies infrarouge attribuées aux vibrations de rotation des groupements méthylènes ( $720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ )<sup>1</sup> (Figure III-29) [13, 14]. Cette estimation est peu précise car les échantillons sont souvent légèrement trop épais, ce qui a conduit à des petits effets de non linéarité de la mesure de l'absorbance. La valeur absolue de la cristallinité obtenue par cette méthode est assez éloignée de la valeur obtenue par DSC, qui elle doit bien correspondre à la réalité. En effet, pour un PE ATO<sup>®</sup>, M. Ferry a obtenu par DSC une cristallinité de 88 % [30],

<sup>1</sup> Nous avons déconvolué le massif en considérant, d'une part deux raies (rotation en phase à  $730\text{ cm}^{-1}$  et hors de phase à  $720\text{ cm}^{-1}$ ) pour la phase cristalline, d'autre part une raie à  $721\text{ cm}^{-1}$  pour la phase amorphe. Pour les trois raies, nous avons choisi une forme de raie mixte Lorentzienne (70 %) et Gaussienne (30 %). La raie correspondant à la phase amorphe a une largeur de  $13,5\text{ cm}^{-1}$ . Les raies correspondant à la phase cristalline ont une largeur de  $3,5\text{ cm}^{-1}$ . La position de leur centre est laissée libre mais est toujours centrée autour des valeurs données plus haut, à mieux que  $1\text{ cm}^{-1}$ . La cristallinité est définie comme le rapport entre l'aire du doublet (fraction cristalline) et l'aire totale du massif. Cela suppose implicitement que les coefficients d'extinction molaire sont les mêmes en phase amorphe et en phase cristalline.

tandis que par spectroscopie IRTF nous estimons la cristallinité<sup>2</sup> à 50-60 %. Si toutefois nous portons crédit à nos résultats, il semblerait que la cristallinité des polymères ayant le taux d'insaturations plus élevé utilisé pour les irradiations (PE 2,39 mol.kg<sup>-1</sup>) ne soit tout au plus que 10-20 % plus faible que celle des polymères ne contenant pas d'insaturations.

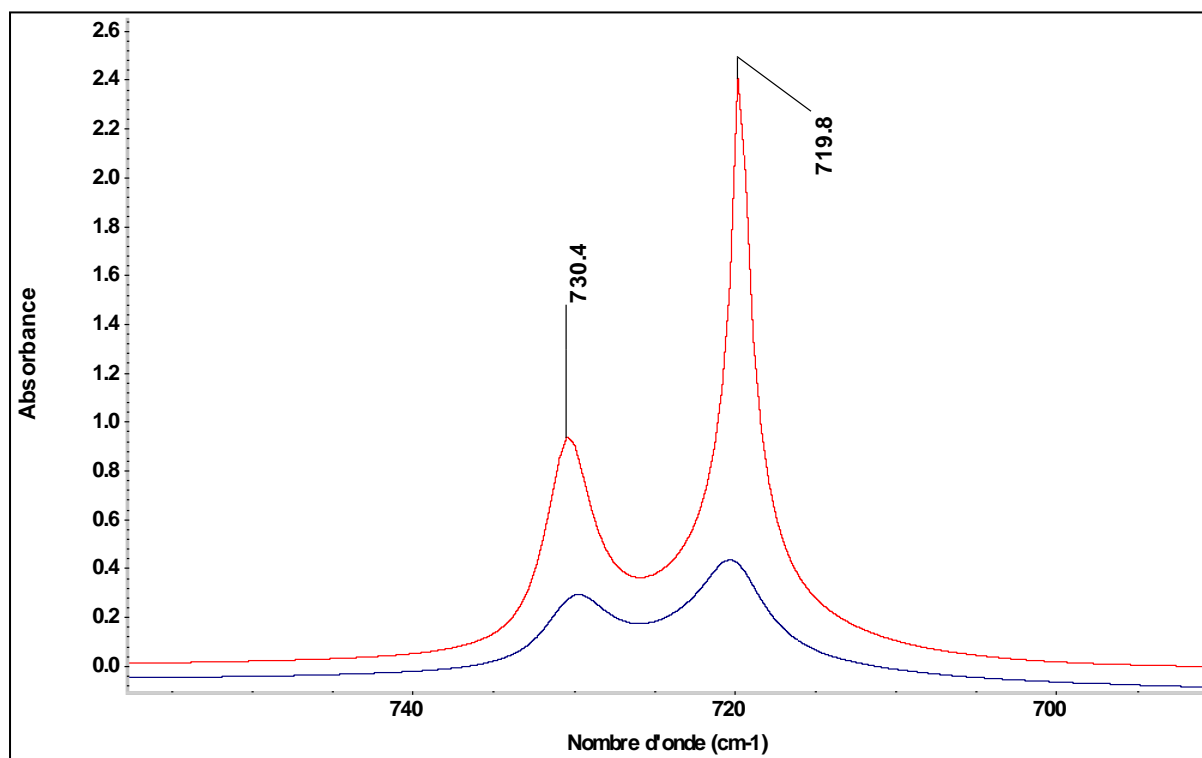


Figure III-29 : Spectres IRTF de deux échantillons de PEs dont les [TV] sont différentes. En haut, 3,79 mol.kg<sup>-1</sup> ; en bas, 4,47.10<sup>-3</sup> mol.kg<sup>-1</sup>. Région 690-760 cm<sup>-1</sup>. La raie à 730 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la phase cristalline. La raie à 720 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la fois à la phase cristalline et à la phase amorphe.

<sup>2</sup> Deux raisons sont possibles pour expliquer cet écart. D'une part, les paramètres de déconvolution, même s'ils conduisent à un ajustement très satisfaisant, ne donnent pas les bonnes contributions des aires associées aux deux phases. D'autre part, les coefficients d'extinction molaire ne sont pas les mêmes dans la phase amorphe et dans la phase cristalline.

#### IV. Conclusion

Les trois échantillons de polybutadiène synthétisés sont hautement *trans*-stéréoréguliers. Au moins deux d'entre eux (AVP04 et AVP13) ont des chaînes macromoléculaires suffisamment longues pour que l'étude sous rayonnements ionisants des PEs issus de leur hydrogénation soit possible (Tableau III-14).

L'échantillon de polybutadiène AVP13 ayant le taux de motifs d'insertion 1,2 le plus faible et le taux de motifs d'insertion 1,4-*trans* le plus élevé, il a été choisi comme polymère de base pour l'obtention des PEs par hydrogénation partielle ou totale.

Nom échantillon	Masse (g)	Trans / cis / 1,2 (%)	M <sub>n</sub> (g/mol) / Dispersité	T <sub>fusion</sub> (°C)	<sup>a</sup> Taux de cristallinité (%)
AVP04	36,2	94,3 / 3,3 / 2,4	148 000 / 1,42	**	**
AVP13	26,8	95,4 / 2,7 / 1,9	178 000 / 1,13	49,5 et 101,4	30,6
AVP34	27,8	94,9 / 2,0 / 3,1	**	**	**

Tableau III-14 : Caractéristiques physico-chimiques des trois échantillons de polybutadiène synthétisés. (a) Calculé par DSC.

La transposition de la polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène au butadiène a été la difficulté majeure de la synthèse des PEs. Néanmoins, après optimisation des protocoles de synthèse et d'hydrogénation de polybutadiène *trans*-stéréorégulier, nous avons obtenu une série de PEs contenant des concentrations en insaturations de type *trans*-vinylène qui s'échelonnent entre 0 mol.kg<sup>-1</sup> et 17,6 mol.kg<sup>-1</sup>, gamme qui couvre celle visée pour notre étude. De plus, ces échantillons ont une masse molaire moyenne en nombre suffisante pour que l'apport des bouts de chaînes dans le comportement des PEs sous irradiation soit négligeable :  $\bar{M}_n = 178\,000\text{ g.mol}^{-1}$ .

Le Tableau III-15 regroupe les échantillons de PEs synthétisés et leurs caractéristiques physico-chimiques. Ils sont classés par concentration en C=C croissante. Dans la suite du texte, les noms initiaux des échantillons ne seront plus utilisés : nous utiliserons les noms de la forme « PE <valeur> mol/kg ».

Nomenclature		Caractérisation <sup>a</sup>	
Nom échantillon définitif pour cette étude	Nom échantillon initial	[C=C trans] (mol/kg) <sup>b</sup>	Taux de groupes éthyles
PE ATO	PE ATO	0	13 / 1 000
PE ATO hydrogéné	AVH23 *	0	13 / 1 000
PE 1,45.10 <sup>-3</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH20 **	1,45.10 <sup>-3</sup>	5 / 1 000
PE 1,81.10 <sup>-3</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH19 **	1,81.10 <sup>-3</sup>	
PE 4,47.10 <sup>-3</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH08 **	4,47.10 <sup>-3</sup>	
PE 6,26.10 <sup>-3</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH17 **	6,26.10 <sup>-3</sup>	
PE 3,72.10 <sup>-2</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH15 **	3,72.10 <sup>-2</sup>	
PE 4,05.10 <sup>-2</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH18 **	4,05.10 <sup>-2</sup>	
PE 5,63.10 <sup>-2</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH14 **	5,63.10 <sup>-2</sup>	
PE 5,66.10 <sup>-2</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH09 **	5,66.10 <sup>-2</sup>	
PE 1,51.10 <sup>-1</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH24 **	1,51.10 <sup>-1</sup>	
PE 1,80.10 <sup>-1</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH11 **	1,80.10 <sup>-1</sup>	
PE 1,97.10 <sup>-1</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH13 **	1,97.10 <sup>-1</sup>	
PE 4,32.10 <sup>-1</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH10 **	4,32.10 <sup>-1</sup>	
PE 6,51.10 <sup>-1</sup> mol.kg <sup>-1</sup>	AVH26 **	6,51.10 <sup>-1</sup>	
PE 1,78 mol.kg <sup>-1</sup>	AVH25 **	1,78	
PE 2,39 mol.kg <sup>-1</sup>	AVH16 **	2,39	
PE 3,79 mol.kg <sup>-1</sup>	AVH12 **	3,79	
PE 4,33 mol.kg <sup>-1</sup>	AVH21 **	4,33	
PE 13,1 mol.kg <sup>-1</sup>	AVH22 ***	13,1 <sup>c</sup>	7 / 1 000
PB (PE 17,6 mol.kg <sup>-1</sup> )	AVP13 (polybutadiène 1,4-trans- stéréorégulier)	17,6 <sup>d</sup>	5 / 1 000

Tableau III-15 : Nomenclature et propriétés physico-chimiques des PEs synthétisés et irradiés. (a) Valeurs déterminées par spectroscopie IRTF, avec  $\varepsilon = 169 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \equiv 155 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . (b) Masse volumique et indice de réfraction fixés et indépendants de  $[C=C]$  :  $\rho = 0.92 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $n = 1,607$ . (c)  $[C=C \text{ trans}] + [C=C \text{ cis}]$  déterminée par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . (d)  $[TV]$  déterminée par spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$ . (\*) Issu de l'hydrogénation du PE ATO<sup>®</sup>. (\*\*) Issus de l'hydrogénation du PB AVP13. (\*\*\*) Issu de l'hydrogénation du PB AVP04.

## Bibliographie

1. Bouquerel, A., *Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des effets d'irradiation sur le polyéthylène*. Stage DEA Sciences des Matériaux, 1994.
2. Barbotin, F., et al., *First Synthesis of Poly(ethene-co-1,3-butadiene) with Neodymocene Catalysts*. *Macromolecules*, 2000. **33**(23): p. 8521.
3. Capacchione, C., A. Avagliano, and A. Proto, *Ethylene-1,3-Butadiene Copolymerization Promoted by Titanium Complex Containing a Tetradentate [OSSO]-Type Bis(phenolato) Ligand*. *Macromolecules*, 2008. **41**(13): p. 4573.
4. Llauro, M.F., et al., *Investigation of Ethylene/Butadiene Copolymers Microstructure by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR*. *Macromolecules*, 2001. **34**(18): p. 6304.
5. Valente, A., et al., *Rare earths/main group metal alkyls catalytic systems for the 1,4-trans stereoselective coordinative chain transfer polymerization of isoprene*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010. **48**(21): p. 4640.
6. Bonnet, F., et al., *Highly trans-Stereospecific Isoprene Polymerization by Neodymium Borohydrido Catalysts*. *Macromolecules*, 2005. **38**(8): p. 3162.
7. Bonnet, F., et al., *Stereospecific Polymerization of Isoprene with Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>/MgBu<sub>2</sub> as Catalyst*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004. **25**(8): p. 873.
8. Terrier, M., et al., *Controlled trans-stereospecific polymerization of isoprene with lanthanide(III) borohydride/dialkylmagnesium systems: The improvement of the activity and selectivity, kinetic studies, and mechanistic aspects*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2007. **45**(12): p. 2400.
9. Visseaux, M. and F. Bonnet, *Borohydride complexes of rare earths, and their applications in various organic transformations*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011. **255**(3-4): p. 374.
10. Ventura, A., et al., *Trans-stereospecific polymerization of butadiene and random copolymerization with styrene using borohydrido neodymium/magnesium dialkyl catalyst*. *European Polymer Journal*, 2013.
11. Doi, Y., et al., *Hydrogenation of polybutadienes. Microstructure and thermal properties of hydrogenated polybutadienes*. *Macromolecules*, 1986. **19**(9): p. 2409.
12. Rao, P.V.C., V.K. Upadhyay, and S.M. Pillai, *Hydrogenation of polybutadienes catalyzed by RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and a structural study*. *European Polymer Journal*, 2001. **37**(6): p. 1159.
13. Bower, D.I. and W.F. Maddams, *The vibrational spectroscopy of polymers*. 1989.
14. Gaté, C., *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 1997.
15. Makhyanov, N., *Determination of configurational isomers in polybutadienes by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy*. *Polymer Science Series A*, 2012. **54**(2): p. 69-80.
16. Sato, H., K. Takebayashi, and Y. Tanaka, *Analysis of carbon-13 NMR of polybutadiene by means of low molecular weight model compounds*. *Macromolecules*, 1987. **20**(10): p. 2418.
17. Guo, X. and G.L. Rempel, *Catalytic hydrogenation of diene polymers: Part I. Kinetic analysis and mechanistic studies on the hydrogenation of polybutadiene polymers in the presence of RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*. *Journal of Molecular Catalysis*, 1990. **63**(3): p. 279.
18. Mohammadi, N.A. and G.L. Rempel, *Homogeneous catalytic hydrogenation of polybutadiene*. *Journal of Molecular Catalysis*, 1989. **50**(3): p. 259.
19. Wrasidlo, W. and J.K. Stille, *Glass Transition of Polyquinoline*. *Macromolecules*, 1976. **9**(3): p. 505.
20. Boller, A., et al., *Analysis of the thermal properties and motion in crystalline trans-1,4-poly(butadiene)*. *Thermochimica Acta*, 1994. **234**: p. 95-101.



21. Rastogi, S. and G. Ungar, *Hexagonal columnar phase in 1,4-trans-polybutadiene: morphology, chain extention, and isothermal phase reversal*. *Macromolecules*, 1992. **25**: p. 1445-1452.
22. Sworen, J.C., et al., *Modeling Random Methyl Branching in Ethylene/ Propylene Copolymers Using Metathesis Chemistry: Synthesis and Thermal Behavior*. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **125**(8): p. 2228.
23. Colthup, N.B., L.H. Daly, and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 1990.
24. Miller, C.E., *Applied Spectroscopy*, 1993. **47**(2): p. 222-228.
25. Glatt, L. and J.W. Ellis, *Near Infrared Pleochroism. II. The 0.8-2.5 $\mu$  Region of Some Linear Polymers*. *The Journal of Chemical Physics*, 1951. **19**(4): p. 449-457.
26. De Kock, R.J., P.A.H.M. Hol, and H. Bos, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1964. **205**: p. 371.
27. Lovinger, A.J., et al., *Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene*. *Macromolecules*, 1993. **26**(14): p. 3494.
28. Marie, H., *Comportement sous rayonnements ionisants des polymères: détermination des coefficients d'extinction molaire*. Stage Seconde année IUT Mesures Physiques, Université de Caen Basse-Normandie, 2013.
29. Brandrup, J., E.H. Immergut, and E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 1999.
30. Ferry, M., *Comportement des verres cyclohexane/benzène et des copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants: transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements aliphatiques et aromatiques*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2008.

#### **IV. Chapitre 4 : Polyéthylènes sous rayonnements ionisants : résultats expérimentaux**

Le but de cette thèse est d'étudier l'apport des alcènes de type *trans*-vinylène (TV) sur les phénomènes de radio-stabilisation du polyéthylène (PE). Pour ce faire, des insaturations C=C de type TV ont été introduites, à différentes teneurs, dans les chaînes du PE. Les polymères obtenus sont notés « PE *c* », où *c* représente la concentration massique de C=C.

Les PEs synthétisés ont été irradiés avec des rayonnements ionisants de faibles TEL (rayons gamma et électrons) d'une part, et avec des rayonnements ionisants de TEL élevés (ions lourds) d'autre part. Quel que soit le rayonnement utilisé, deux types de défauts ont été étudiés :

- 1) Les défauts créés dans les chaînes de polymère, essentiellement des alcènes de type *trans*-vinylène (TV) et de type vinyle (V) ;
- 2) L'émission de H<sub>2</sub>, le gaz de radiolyse majoritairement émis par le PE irradié sous vide.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur les PEs irradiés sous atmosphère inerte, avec des rayons gamma, des faisceaux d'électrons et des faisceaux d'ions lourds. La première partie est consacrée à l'effet des faibles TEL sur les alcènes et sur l'hydrogène H<sub>2</sub>, et sur leurs évolutions en fonction de la dose d'une part, et en fonction de la concentration en C=C de type TV d'autre part. Dans la deuxième partie, nous nous intéressons à l'évolution de ces mêmes défauts au cours des irradiations avec des ions lourds (forts TEL). La troisième partie est consacrée à la comparaison des résultats obtenus à faible TEL et à fort TEL. La quatrième partie est consacrée à la présentation du comportement sous rayonnements ionisants de faibles TEL (électrons) du polybutadiène (PB) 1,4-*trans*-stéréorégulier. Le 1,4-*trans*-PB est représentatif d'un PE très concentré en C=C de type TV (~ 18 mol.kg<sup>-1</sup>). Ce chapitre se limite à la présentation factuelle des résultats expérimentaux qui seront discutés dans le chapitre 5.

## I. Irradiations avec des rayonnements ionisants de faibles TEL

Les échantillons de PEs ont été irradiés à de faibles doses avec des rayonnements gamma afin d'étudier l'influence de la teneur initiale en C=C de type TV sur le rendement initial de formation d'hydrogène,  $G_{H_2}(0)$ . Ces échantillons de PEs ont par ailleurs été irradiés à de fortes doses avec des électrons de 1 MeV. L'objectif des irradiations aux fortes doses était, d'une part de suivre l'évolution des défauts alcènes en fonction de la dose, et d'autre part d'examiner l'influence de l'évolution avec la dose de ces défauts radio-induits sur l'émission de  $H_2$ .

### 1. Suivi des insaturations radio-induites

Les principaux défauts créés dans le PE irradié sous atmosphère inerte sont les insaturations C=C (*trans*-vinylènes, vinyles, *trans-trans*-diènes), les réticulations et, dans une moindre mesure, les scissions de chaînes (chapitre 1, partie II). Le suivi de l'évolution en fonction de la dose des modifications chimiques des PEs a été réalisé par spectroscopie IRTF. Les réticulations et les scissions de chaînes sont difficiles à étudier par cette technique car elles n'ont pas de signature franche. Par conséquent, seules les insaturations C=C ont été étudiées.

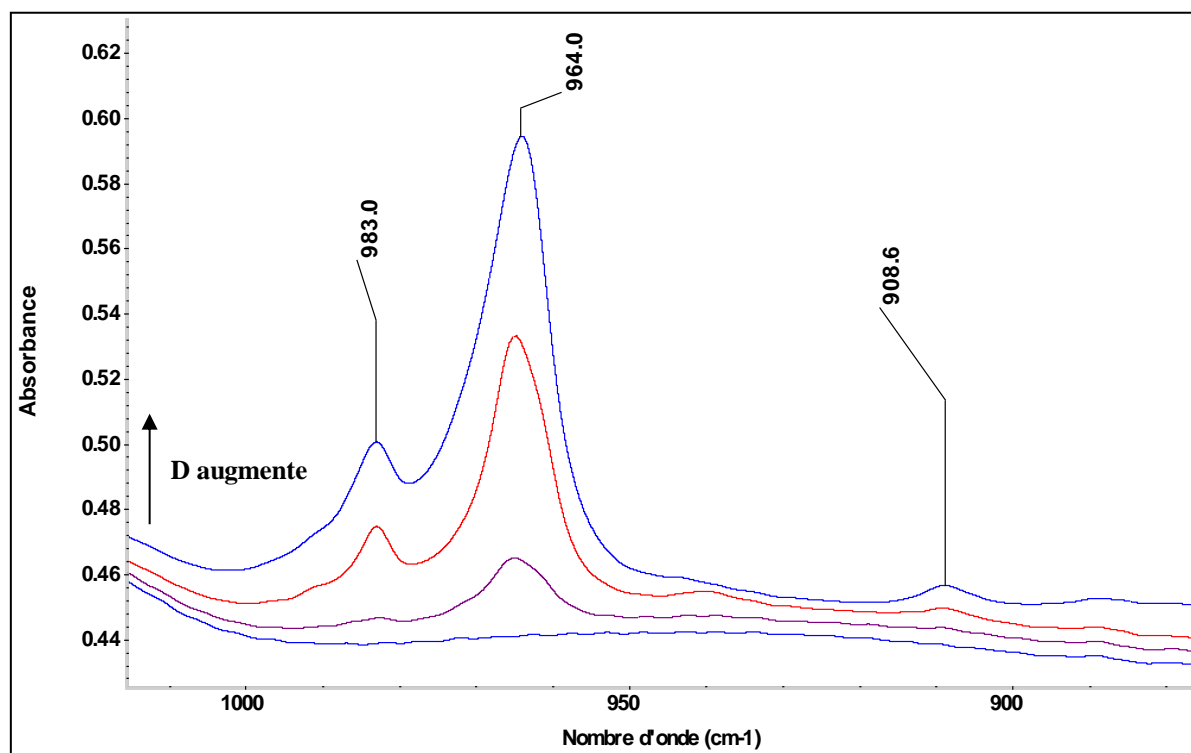


Figure IV-1 : Spectres IRTF d'un film de PE ATO® hydrogéné, irradié avec des électrons de 1 MeV. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 285 kGy → 8 175 kGy → 11 690 kGy.

La Figure IV-1 montre les spectres du PE de référence (PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné), initialement dépourvu d'insaturations, à différentes doses d'irradiation. Les raies d'absorption des trois groupements qui nous intéressent ici sont positionnées à 964 cm<sup>-1</sup> pour les C=C de type *trans*-vinylène (TV), 909 cm<sup>-1</sup> pour les vinyles (V) et 983 cm<sup>-1</sup> pour les groupements *trans-trans*-diènes (TTD). Les coefficients d'extinction molaire utilisés pour déterminer les concentrations correspondantes sont 155 kg.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, 141 kg.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, 331 kg.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, respectivement.

La mesure de l'absorbance de la raie des TTD n'est pas évidente. En effet, les raies d'absorption attribuées à ce groupement (983 cm<sup>-1</sup>) et aux TV (965 cm<sup>-1</sup>) se chevauchent, ce qui introduit une incertitude importante sur la mesure de l'absorbance de la raie à 983 cm<sup>-1</sup>. En effet, cette dernière apparaît au pied de la raie principale à 965 cm<sup>-1</sup> et est polluée par l'épaule à 991 cm<sup>-1</sup>, lié aux vibrations *trans* CH wag du vinyle. La déconvolution du massif autour de 970 cm<sup>-1</sup> est très coûteuse en temps et n'a donc été effectuée que pour une partie des expériences d'irradiation.

Cinq polymères ont été irradiés avec des électrons :

- Deux polymères (ou PEs) à faible débit de dose ( $DD = 240 \text{ Gy.s}^{-1}$ ) et aux faibles doses ( $D_{max} = 525 \text{ kGy}$ ) : PE  $4,47.10^{-3} \text{ mol/kg}$  et PE  $6,26.10^{-3} \text{ mol/kg}$  ;
- Trois polymères (ou PEs) à fort débit de dose ( $DD = 475 \text{ Gy.s}^{-1}$ ) et aux fortes doses ( $D_{max} = 11,7 \text{ MGy}$ ) : PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, PE  $4,05.10^{-2} \text{ mol/kg}$  et PE  $2,39 \text{ mol/kg}$ .

#### a) Les insaturations de type *trans*-vinylène : TV

Avec les réticulations, les alcènes de type TV sont les défauts majoritairement créés dans le PE sous rayonnements ionisants, en anoxie [1]. Dans ce polymère, la concentration en TV,  $[TV]$ , augmente lorsque la dose d'irradiation augmente, puis se stabilise à une concentration donnée appelée  $[TV]_{sat,PE}$  au-delà d'une certaine dose. Cette valeur à saturation,  $[TV]_{sat,PE}$ , est de 0,3 mol.kg<sup>-1</sup> dans le PE initialement exempt de toute insaturation (PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné).

L'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose d'irradiation a été suivie au cours de l'irradiation de cinq PEs ayant des teneurs initiales en TV,  $[TV]_0$ , différentes (Figure IV-2). Lorsque  $[TV]_0 < [TV]_{sat,PE}$ , la concentration en TV augmente lorsque la dose augmente, puis se stabilise à une valeur proche ou égale à  $[TV]_{sat,PE}$  : les TV sont créés au cours de

l'irradiation. Au contraire, lorsque  $[TV]_0 > [TV]_{sat,PE}$ , la concentration en TV diminue puis se stabilise à  $\sim [TV]_{sat,PE}$  : les TV sont détruites au cours de l'irradiation.

D'après la Figure IV-2 représentant l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose, il existe une légère différence dans la valeur de la concentration à saturation,  $[TV]_{sat}$ , pour les différents PEs. Cet écart de l'ordre de  $3.10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$ , donc inférieur à la plus petite concentration initiale en TV dans les PEs étudiés :  $4,47.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ . Il peut être dû aux incertitudes sur les mesures des absorbances, ou sur la détermination des épaisseurs spectroscopiques des films de PEs.

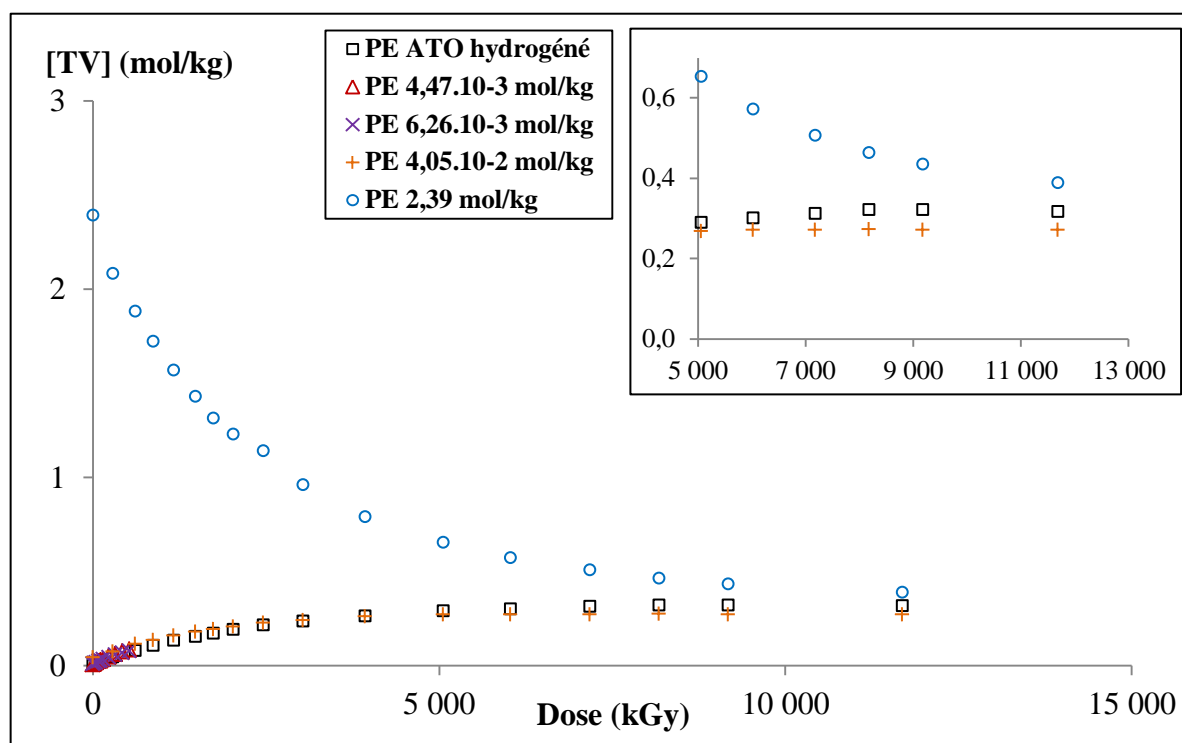


Figure IV-2 : Evolution de la concentration en C=C de type TV avec la dose d'irradiation pour cinq polymères de  $[TV]_0$  différentes. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante.

L'évolution avec la dose du rendement radiochimique des TV,  $G_{TV}$ , est obtenue à partir d'un ajustement mathématique de la courbe représentant l'évolution de  $[TV]$  avec la dose. Comme nous l'avons vu dans la section III-4 du chapitre 2, l'ajustement se fait à partir d'une équation différentielle qui traduit une création d'ordre 0 et une destruction d'ordre 1 (II-39) [2, 3].

$$G_{TV} = \frac{d[TV]}{dD} = a - b * [TV] \quad (\text{IV-1})$$

La solution de cette équation s'écrit sous la forme :

$$[TV](D) = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) * e^{-b*D} \quad (\text{IV-2})$$

Avec  $[TV]_{sat} = \frac{a}{b}$

En fonction de la dose d'irradiation maximale appliquée aux polymères concernés, les paramètres de l'équation (IV-2) peuvent être laissés libres ou fixés (Tableau IV-1). Lorsque la dose d'irradiation est suffisamment élevée et que le domaine de saturation est atteint, les trois paramètres  $[TV]_0$ ,  $[TV]_{sat}$  et  $b$  sont libres dans l'ajustement. En revanche, lorsque la dose n'est pas suffisamment élevée et que seule la portion de courbe initiale est disponible, le paramètre  $[TV]_{sat}$  est fixé. C'est le cas pour deux polymères de faible  $[TV]_0$  : PE 4,47.10<sup>-3</sup> mol/kg et PE 6,26.10<sup>-3</sup> mol/kg. La valeur du paramètre  $[TV]_{sat}$  est alors choisie égale à la moyenne des deux valeurs ajustées pour les deux autres polymères de faible  $[TV]_0$  : PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné et PE 4,05.10<sup>-2</sup> mol/kg. Malgré la contrainte sur  $[TV]_{sat}$ , ces deux ajustements ne sont pas fiables car les point expérimentaux sont peu nombreux et fluctuants.

Polymère	$[TV]_{sat}$ (mol/kg)	a (mol/kJ)	b (kGy <sup>-1</sup> )	$G_{TV}(0)$ (mol/J) <sup>(1)</sup>
PE ATO hydrogéné	0,33	1,94.10 <sup>-4</sup>	5,97.10 <sup>-4</sup>	1,91.10 <sup>-7</sup>
PE 4,47.10 <sup>-3</sup> mol/kg	0,30 <sup>(2)</sup>	2,42.10 <sup>-4</sup>	8,07.10 <sup>-4</sup>	2,37.10 <sup>-7</sup>
PE 6,26.10 <sup>-3</sup> mol/kg	0,30 <sup>(2)</sup>	2,16.10 <sup>-4</sup>	7,21.10 <sup>-4</sup>	2,10.10 <sup>-7</sup>
PE 4,05.10 <sup>-2</sup> mol/kg	0,27	2,38.10 <sup>-4</sup>	8,68.10 <sup>-4</sup>	2,06.10 <sup>-7</sup>
PE 2,39 mol/kg	0,40	2,33.10 <sup>-4</sup>	5,79.10 <sup>-4</sup>	-1,12.10 <sup>-6</sup>

Tableau IV-1 : Valeurs des paramètres des ajustements mathématiques des évolutions de  $[TV]$  en fonction de la dose pour cinq PEs de  $[TV]_0$  différentes, irradiés avec des électrons de 1 MeV, à température ambiante, sous hélium,  $DD = 475 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les valeurs de  $[TV]_0$ , qui ont été ajustées, sont différentes des concentrations déterminées par étalonnage dans le chapitre 3, et ne sont pas présentées ici car elles ne sont pas utiles pour cette étude. (1) Les rendements radiochimiques initiaux sont les valeurs issues des ajustements. (2)  $DD = 240 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . La valeur de  $[TV]_{sat}$  est fixée à la moyenne des deux valeurs ajustées pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné et le PE 4,05.10<sup>-2</sup> mol/kg, car la dose d'irradiation est faible et la saturation n'est pas atteinte.

D'après l'examen des valeurs des rendements radiochimiques initiaux de création de TV, une évolution nette de  $G_{TV}(0)$  en fonction de  $[TV]_0$  est difficile à statuer car tous les PEs n'ont pas été irradiés dans le même domaine de doses, et de ce fait les valeurs de  $G_{TV}(0)$  n'ont pas été obtenues avec la même méthode.

Toutefois, il est possible d'estimer  $G_{TV}(0)$  par régression linéaire sur les points expérimentaux situés entre 0 et 100 kGy. Cette régression linéaire n'est pas appliquée pour les trois échantillons irradiés à plus fortes doses (PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, PE 4,05.10<sup>-2</sup> mol/kg et PE 2,39 mol/kg), car le premier pas de dose est très large : 280 kGy. D'une part, pour ces trois échantillons, effectuer une régression linéaire sur les deux premiers points expérimentaux n'a pas de sens. D'autre part, pour les deux échantillons irradiés à faibles doses, déterminer  $G_{TV}(0)$  sur la gamme de doses 0-280 kGy n'est pas pertinent car  $G_{TV}$  diminue de façon non négligeable à partir d'une dose de 100 kGy. Le *Tableau IV-2* regroupe les valeurs de  $G_{TV}(0)$ , déterminées soit par ajustement mathématique, soit par régression linéaire, dans les PEs irradiés aux électrons.

Polymère	$G_{TV}(0)$ (mol/J)
PE ATO hydrogéné	1,91.10 <sup>-7</sup> <sup>(1)</sup>
PE 4,47.10 <sup>-3</sup> mol/kg	1,97.10 <sup>-7</sup> <sup>(2)</sup>
PE 6,26.10 <sup>-3</sup> mol/kg	1,81.10 <sup>-7</sup> <sup>(2)</sup>
PE 4,05.10 <sup>-2</sup> mol/kg	2,06.10 <sup>-7</sup> <sup>(1)</sup>
PE 2,39 mol/kg	-1,12.10 <sup>-6</sup> <sup>(1)</sup>

*Tableau IV-2 : Valeurs des rendements radiochimiques initiaux des groupements TV, déterminées (1) par ajustement mathématique, (2) par régression linéaire jusqu'à 100 kGy.*

Pour le polymère PE 2,39 mol/kg, la valeur absolue de  $G_{TV}(0)$  est très élevée : 11,2.10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup>. Cette valeur est supérieure à la valeur du rendement de création de l'exciton dans un alcane liquide pur : 6,8.10<sup>-7</sup> mol.J<sup>-1</sup> [4] et pourrait être expliquée par la mise en place d'une réaction en chaîne impliquant les C=C TV.

La connaissance des paramètres des ajustements mathématiques,  $[TV]_0$ ,  $[TV]_{sat}$  et  $b$ , permet de tracer l'évolution du rendement radiochimique de création des C=C de type TV en fonction de la dose (Figure IV-3). Dans les PEs où  $[TV]_0 < [TV]_{sat,PE}$ , la concentration en TV augmente avec la dose, puis se stabilise.  $G_{TV}$  est donc positif sur tout le domaine de doses

étudié. Il diminue lorsque la dose augmente et s'annule au-delà de 12 MGy. Dans les PEs où  $[TV]_0 > [TV]_{sat,PE}$ , les *trans*-vinylènes initiaux sont détruits :  $G_{TV}$  est négatif. Il augmente et s'annule au-delà de 12 MGy. Pour tous les polymères, la valeur absolue de  $G_{TV}$  diminue et tend à s'annuler lorsque la dose augmente. Il y a donc un ralentissement des phénomènes de création pour les polymères initialement peu concentrés, et des phénomènes de destruction pour les polymères initialement très concentrés en TV, lorsque la dose augmente.

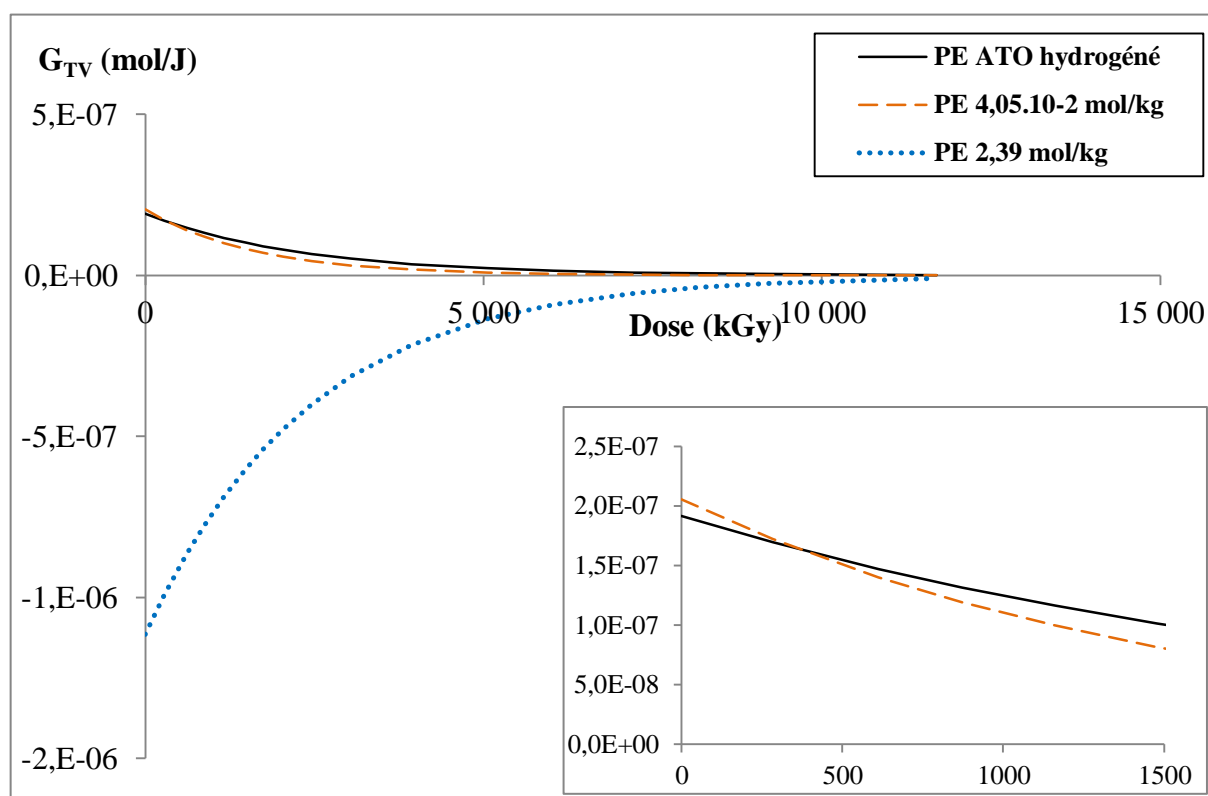


Figure IV-3 : Evolution du rendement radiochimique de C=C TV avec la dose d'irradiation. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Résultats pour les trois PEs irradiés à fortes doses. Les  $G_{TV}$  sont calculés à partir des ajustements mathématiques des courbes présentant l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose (II-39).

L'évolution de  $G_{TV}$  en fonction de  $[TV]$ , pour les trois PEs irradiés à fortes doses, est représentée dans la Figure IV-4. Quel que soit le PE considéré, les courbes  $G_{TV} = f([TV])$  semblent définir une droite maîtresse. Ce résultat était attendu, puisque les valeurs des paramètres  $a$  et  $b$  sont voisines pour les trois polymères.



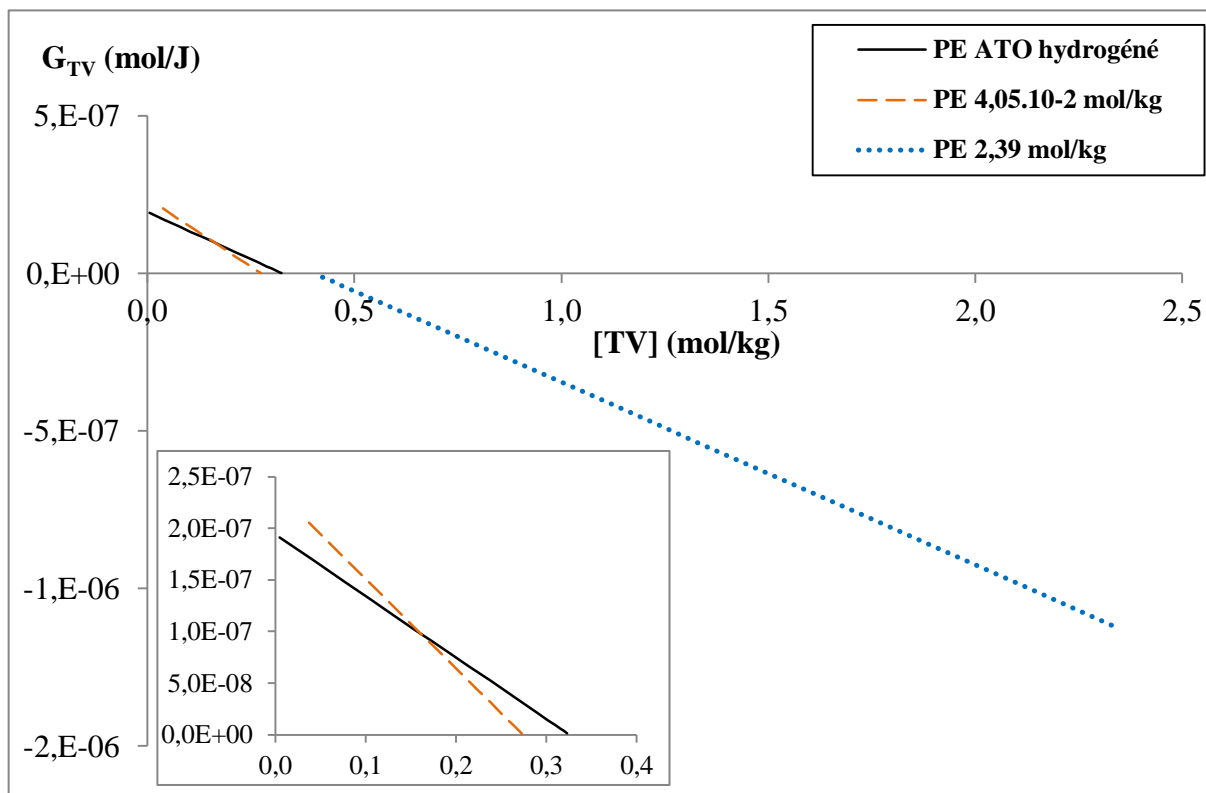


Figure IV-4 : Evolution du rendement radiochimique de TV avec la concentration en TV dans le matériau à la dose considérée, pour les trois PEs irradiés à fortes doses. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Les  $G_{TV}$  sont calculés à partir des ajustements mathématiques des courbes présentant l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose (II-39).

#### b) Les insaturations de type vinyle : V

Les alcènes de type vinyle (raie d'absorption à  $909\text{ cm}^{-1}$ , Figure IV-5) sont formés, soit par dismutation de deux radicaux résultant de la scission homolytique d'une chaîne, soit par formation d'une double liaison en bout de chaîne.

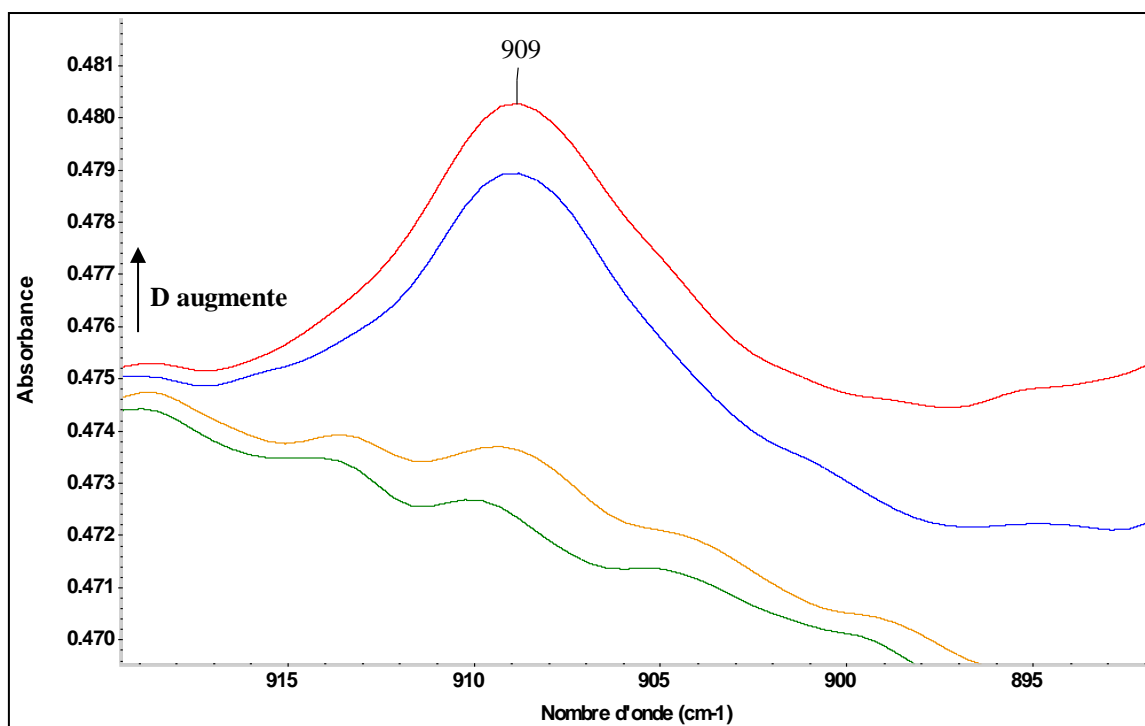


Figure IV-5 : Spectres IRTF d'un film de PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné irradié avec des électrons de 1 MeV. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 285 kGy → 8 175 kGy → 11 690 kGy.

Le graphe de la Figure IV-6 montre l'évolution de la concentration en vinyliques,  $[V]$ , en fonction de la dose d'irradiation, pour les cinq polymères irradiés avec des électrons. Quelle que soit la concentration en TV dans le polymère vierge, la création en  $C=C$  de type vinylique est faible devant celle des  $C=C$  de type TV : concentration à saturation environ 25 fois plus petite. La faible valeur de  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$  est également faible devant la concentration native en vinyliques dans le polyéthylène irradié par Dole *et al.* [2] ( $9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Ceci explique la diminution de la concentration en vinyliques qu'ils ont observée lorsque la dose augmente.

La concentration en vinyliques augmente lorsque la dose augmente, puis sature aux fortes doses. La concentration à saturation,  $[V]_{sat}$ , augmente lorsque la concentration initiale en TV dans les PEs vierges augmente. Comme pour les  $C=C$  de type *trans*-vinylène, les rendements radiochimiques de création des vinyliques ont été obtenus par un ajustement mathématique des courbes représentant l'évolution de  $[V]$  en fonction de la dose. Le Tableau IV-3 regroupe les valeurs des paramètres ajustés ou fixés pour les cinq PEs irradiés aux électrons.

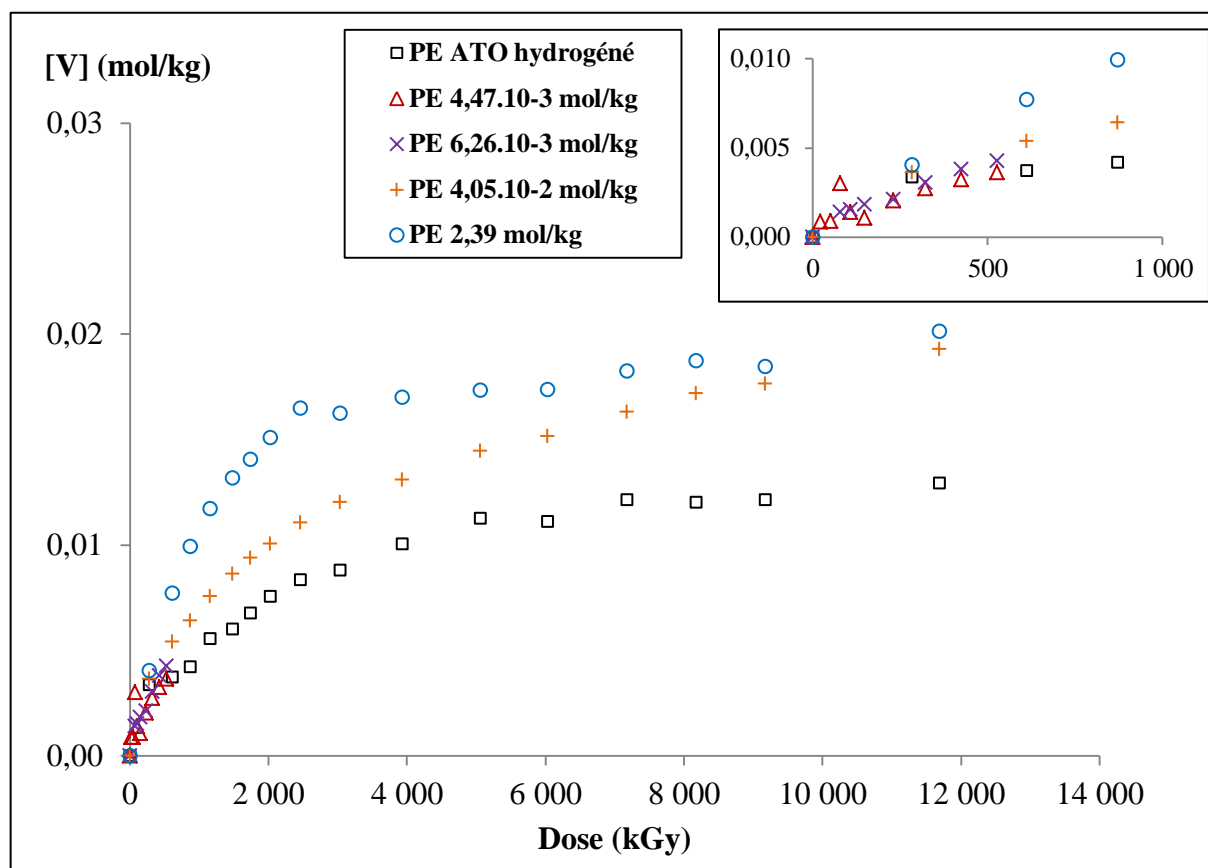


Figure IV-6 : Evolution de la concentration en vinyles avec la dose d'irradiation pour cinq polymères de  $[TV]_0$  différentes. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante.

Polymère	$[V]_{sat}$ (mol/kg)	$b$ (kGy <sup>-1</sup> )	$a = G_V(0)$ (mol/J) <sup>(1)</sup>
PE ATO hydrogéné	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$4,61 \cdot 10^{-9}$
PE $4,47 \cdot 10^{-3}$ mol/kg	$1,54 \cdot 10^{-2}$ <sup>(2)</sup>	$4,81 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-9}$
PE $6,26 \cdot 10^{-3}$ mol/kg	$1,54 \cdot 10^{-2}$ <sup>(2)</sup>	$5,80 \cdot 10^{-4}$	$8,69 \cdot 10^{-9}$
PE $4,05 \cdot 10^{-2}$ mol/kg	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$5,48 \cdot 10^{-9}$
PE 2,39 mol/kg	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$8,47 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$

Tableau IV-3 : Valeurs des paramètres des ajustements mathématiques des évolutions de  $[V]$  en fonction de la dose pour cinq PE de  $[TV]_0$  différentes, irradiés avec des électrons de 1 MeV, à température ambiante, sous hélium,  $DD = 475 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les valeurs de  $[V]_0$ , qui ont été ajustées, sont différentes de 0, et ne sont pas présentées ici car elles ne sont pas utiles pour cette étude. Les valeurs de  $a$  ne sont pas données car elles sont très proches des valeurs de  $G_V(0)$  à cause de la concentration initiale en vinyles ajustée presque nulle. (1) Les rendements radiochimiques initiaux sont les valeurs issues des ajustements. (2)  $DD = 240 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . La valeur de  $[V]_{sat}$  est fixée à la moyenne des deux valeurs ajustées pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné et le PE  $4,05 \cdot 10^{-2}$  mol/kg, car la dose d'irradiation est faible et la saturation n'est pas atteinte.

Comme pour les C=C TV, à cause de la variation de la méthode d'ajustement mathématique, il ne semble pas y avoir d'évolution nette de  $G_V(0)$  en fonction de  $[TV]_0$ . Une régression linéaire a donc été effectuée sur les premiers points ( $< 100$  kGy) des résultats expérimentaux des irradiations à faibles doses : PE  $4,47 \cdot 10^{-3}$  mol/kg et PE  $6,26 \cdot 10^{-3}$  mol/kg. Le *Tableau IV-4* regroupe les valeurs de  $G_V(0)$ , déterminées soit par ajustement mathématique, soit par régression linéaire, dans les PEs irradiés aux électrons. La tendance à l'augmentation de  $G_V(0)$  lorsque  $[TV]_0$  augmente n'est pas confirmée par ces résultats.

Polymère	$G_V(0)$ (mol/J)
PE ATO hydrogéné	$4,61 \cdot 10^{-9}$ <sup>(1)</sup>
PE $4,47 \cdot 10^{-3}$ mol/kg	$1,77 \cdot 10^{-8}$ <sup>(2)</sup>
PE $6,26 \cdot 10^{-3}$ mol/kg	$1,49 \cdot 10^{-8}$ <sup>(2)</sup>
PE $4,05 \cdot 10^{-2}$ mol/kg	$5,48 \cdot 10^{-9}$ <sup>(1)</sup>
PE 2,39 mol/kg	$1,53 \cdot 10^{-8}$ <sup>(1)</sup>

*Tableau IV-4 : Valeurs des rendements radiochimiques initiaux des groupements vinyliques, déterminées (1) par ajustement mathématique, (2) par régression linéaire jusqu'à 100 kGy.*

Les ajustements mathématiques permettent de tracer le graphe de la Figure IV-7 qui montre l'évolution de  $G_V$  en fonction de la dose pour les trois polymères irradiés aux fortes doses. Quelle que soit  $[TV]_0$  et quelle que soit la dose, les valeurs de  $G_V$  sont faibles : de l'ordre de  $10^{-8}$  mol.J<sup>-1</sup>. Le rendement radiochimique initial,  $G_V(0)$ , augmente lorsque  $[TV]_0$  augmente. Le rendement radiochimique,  $G_V$ , diminue lorsque la dose augmente, et tend à s'annuler à des doses supérieures ou égales à 12 MGy.

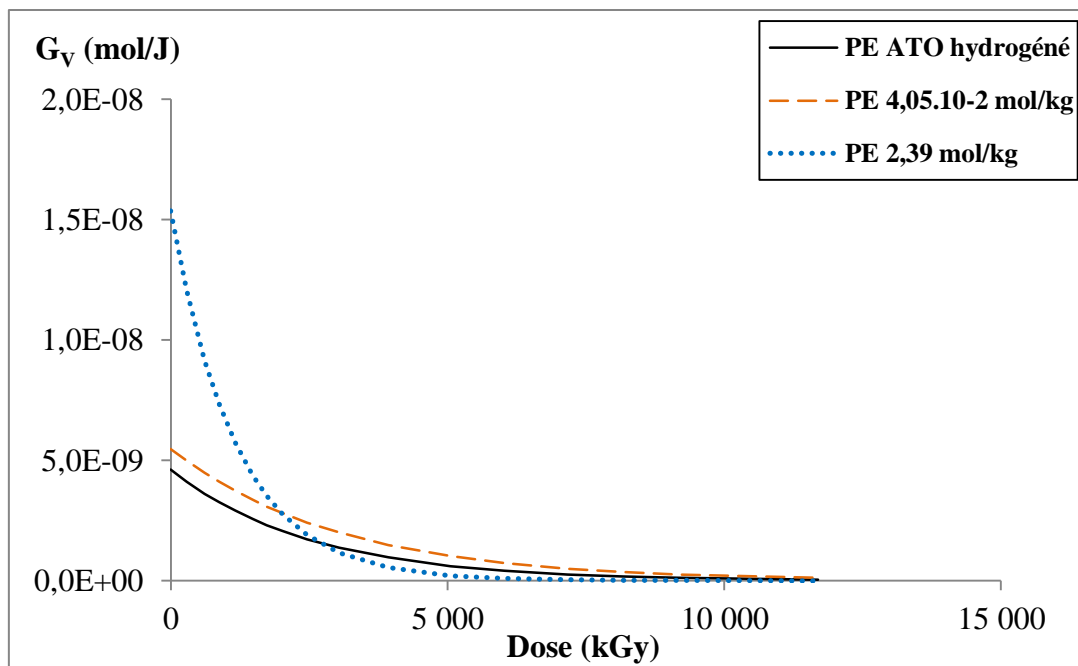


Figure IV-7 : Evolution de  $G_V$  avec la dose. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Résultats pour les trois polymères irradiés aux fortes doses. Les  $G_V$  sont calculés à partir des ajustements des  $[V]$  en fonction de la dose (II-39).

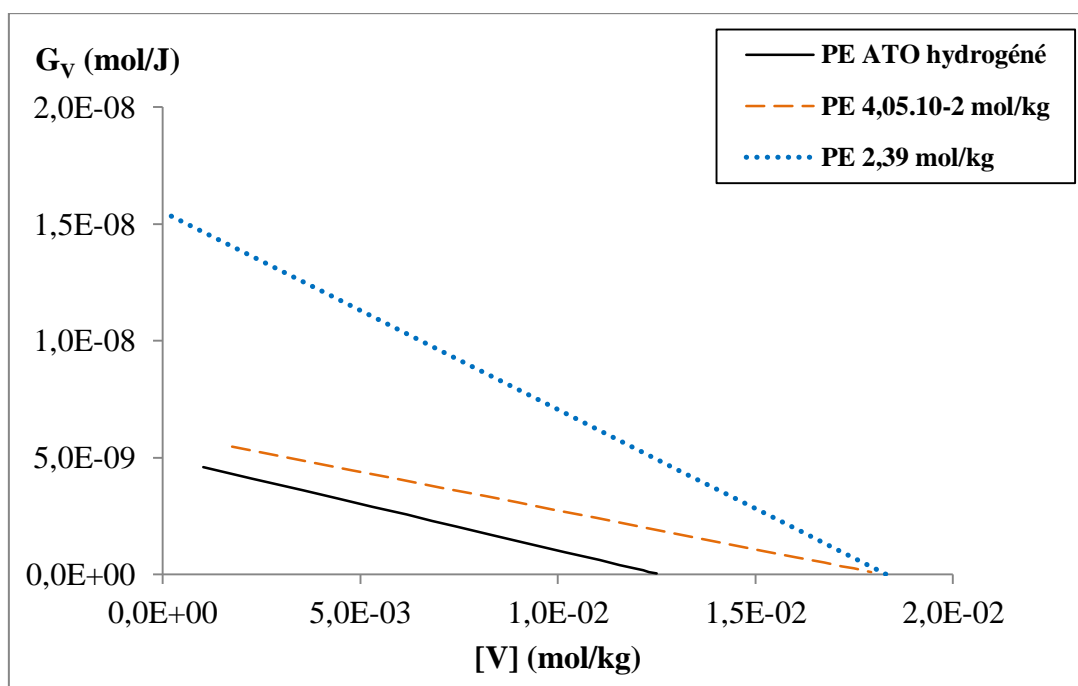


Figure IV-8 : Evolution de  $G_V$  avec la concentration en vinyles radio-induite pour les trois polymères irradiés aux fortes doses. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Les  $G_V$  sont calculés à partir des ajustements des  $[V]$  en fonction de la dose (équation (II-39)).

La Figure IV-8 montre l'évolution de  $G_V$  en fonction de  $[V]$ . Pour les défauts de type C=C vinyle, il ne semble pas y avoir d'évolution commune à l'ensemble des polymères. En effet, le Tableau IV-3 montre que les paramètres d'ajustement sont différents pour chaque polymère.

## 2. Emission gazeuse

Seule l'émission de l'hydrogène moléculaire,  $H_2$ , a été suivie dans cette étude. Nous avons suivi, d'une part l'évolution du rendement initial,  $G_{H_2}(0)$ , sous rayonnements gamma en fonction de la concentration initiale en C=C de type *trans*-vinylène,  $[TV]_0$ , et d'autre part l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose d'irradiation.

### a) Rendement initial en hydrogène

Les polymères ont été irradiés avec des rayonnements gamma, à température ambiante, sous atmosphère d'hélium, à deux doses : 75 kGy et 130 kGy. Le graphe de la Figure IV-9 montre l'évolution avec  $[TV]_0$  du rendement radiochimique initial d'émission d'hydrogène,  $G_{H_2}(0)$ . Chaque valeur de  $G_{H_2}(0)$  correspond à la moyenne des deux valeurs obtenues à 75 kGy et à 130 kGy.  $G_{H_2}(0)$  diminue lorsque la concentration  $[TV]_0$  augmente et se stabilise à partir d'une concentration de l'ordre de  $1,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ , à une valeur égale à la moitié de  $G_{H_2}(0)$  dans le PE pur. Il est important de noter que cette valeur  $[TV]_{0,sat}$  est très élevée devant la valeur de  $[TV]_{sat,PE}$  obtenue lors de l'étude de l'évolution de  $[TV]_{PE \text{ pur}}$  en fonction de la dose.

Les valeurs de  $G_{H_2}(0)$  présentées dans la Figure IV-9 ne sont pas réellement des rendements initiaux, puisque les doses d'irradiation sont supérieures à 50 kGy, soit relativement élevées. Pour étudier l'évolution de  $G_{H_2}(0)$  en fonction de  $[TV]_0$ , cette donnée n'est pas cruciale.

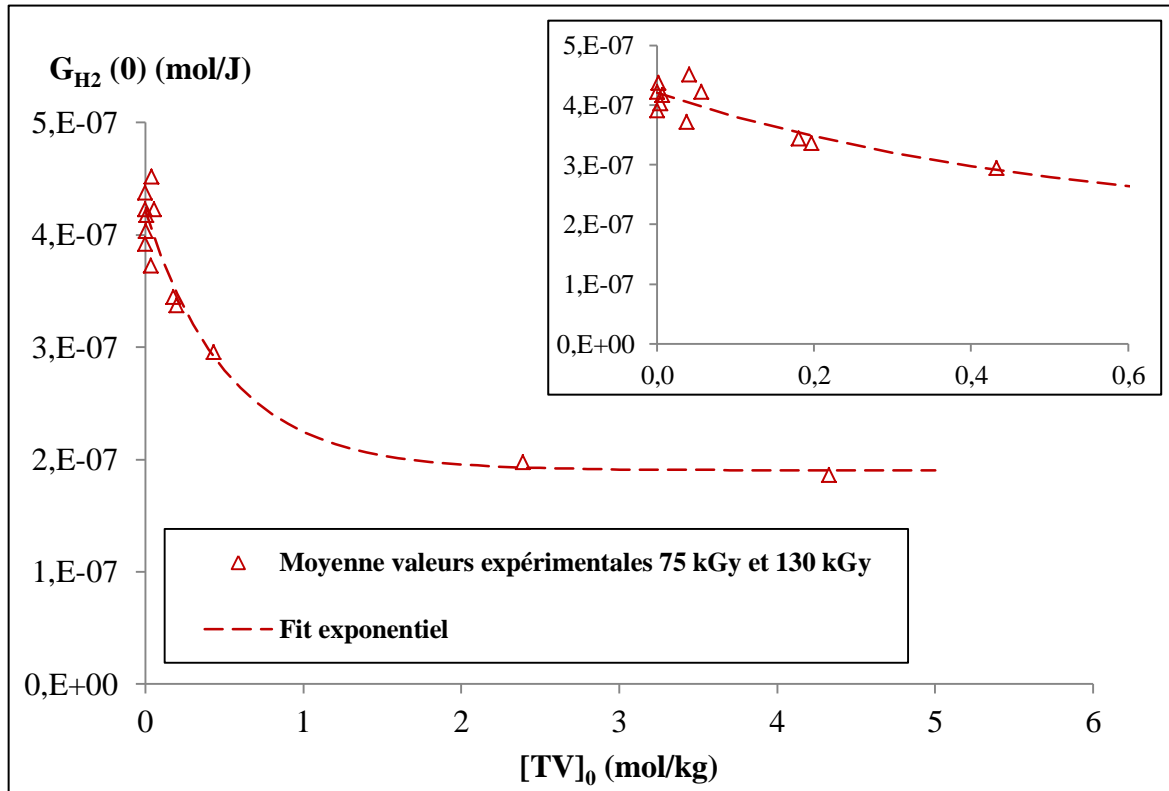


Figure IV-9 : Evolution de  $G_{H_2}(0)$  avec  $[TV]_0$ . Conditions d'irradiation : photons gamma d'énergie 1,2-1,3 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Moyenne des résultats pour deux doses d'irradiation : 75 kGy et 130 kGy. Ajustement exponentiel d'après l'équation (IV-3) avec  $G_{H_2}(0) = 1,90 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Max} = 4,21 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $\beta = 1,9021 \text{ kg/mol}$ .

Nous avons ajusté mathématiquement l'évolution de  $G_{H_2}(0) = f([TV]_0)$  avec une fonction exponentielle simple (IV-3), sans nous préoccuper de la signification physique que cela implique.

$$G_{H_2}(0) = G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} - (G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} - G_{H_2,D \rightarrow 0,Max}) * e^{-\beta * [TV]_0} \quad (\text{IV-3})$$

#### b) Evolution du rendement en hydrogène en fonction de la dose

Le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné a été irradié aux fortes doses, en anoxie, sous faisceaux d'électrons de 1 MeV. L'évolution du rendement de formation d'hydrogène,  $G_{H_2}$ , avec la dose d'irradiation est présentée sur la Figure IV-10. Aux faibles doses, le rendement,  $G_{H_2}$ , diminue rapidement quand la dose d'irradiation augmente. Aux fortes doses (> 4 000 kGy), il diminue lentement et atteint une valeur à saturation qui vaut environ 50 % de la valeur initiale (25 kGy).

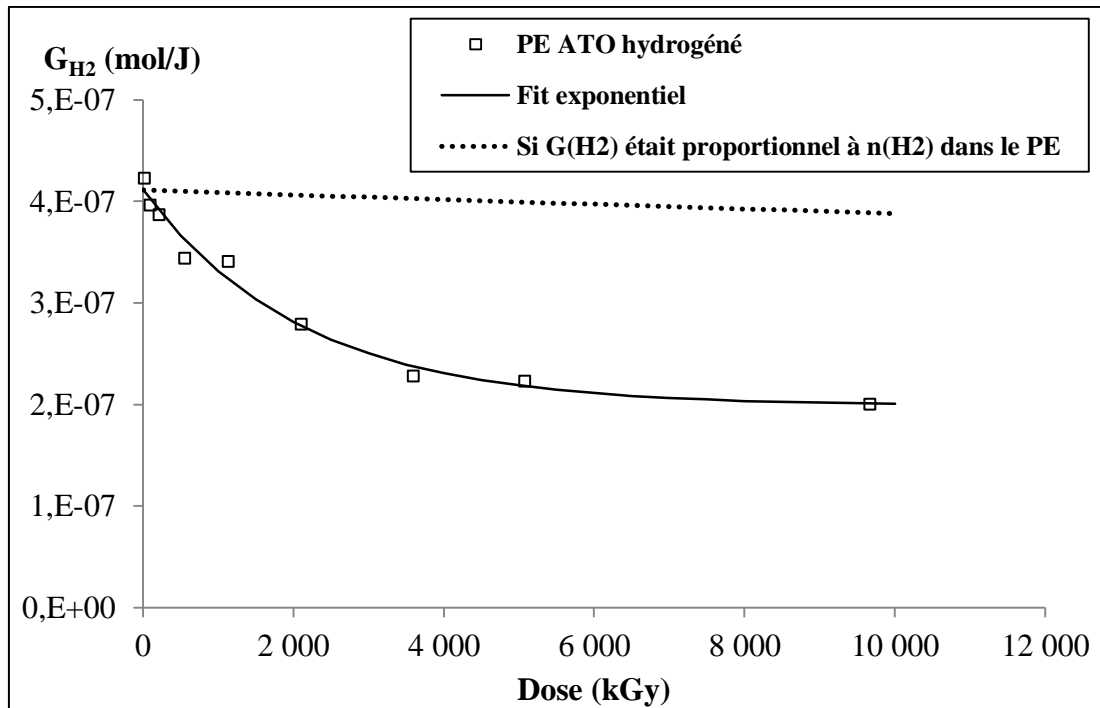


Figure IV-10 : Evolution de  $G_{H_2}$  avec la dose d'irradiation. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Résultats pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné :  $[TV]_0 = 0 \text{ mol/kg}$ . Ajustement de  $G_{H_2}$  en fonction de  $D$  :  $G_{H_2,D \rightarrow 0} = 4,11 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$  ;  $G_{H_2,sat} = 1,99 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$  ;  $\alpha = 4,72 \cdot 10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$ .

La diminution du rendement radiochimique d'émission de  $H_2$  avec la dose ne s'explique pas par la diminution du réservoir en atomes d'hydrogène dans le matériau. En effet, si nous supposons que le rendement est proportionnel au nombre d'atomes d'hydrogène présents dans le polymère, alors la diminution du rendement,  $G_{H_2}(D)$ , est beaucoup moins marquée. Cette évolution théorique est également portée sur le graphe de la Figure IV-10 (droite en pointillés).

Nous avons ajusté les résultats expérimentaux avec une fonction de la même forme que précédemment (IV-4). Cet ajustement est représenté par la ligne continue sur la Figure IV-10.

$$G_{H_2}(D) = G_{H_2,sat} - (G_{H_2,sat} - G_{H_2,D \rightarrow 0}) * e^{-\alpha * D} \quad (\text{IV-4})$$



### c) Influence des C=C de type TV sur GH2

D'une part, l'augmentation de la concentration initiale en TV provoque la diminution du rendement initial de production d'hydrogène (Figure IV-9). D'autre part, l'augmentation en fonction de la dose de la concentration en TV radio-induite dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné a pour effet de diminuer le rendement de production des TV (Figure IV-10). Pour connaître l'apport des TV dans la radio-stabilisation du PE sous rayonnement ionisants, nous avons comparé l'évolution du rendement initial en hydrogène,  $G_{H_2}(0)$ , en fonction de la concentration initiale en C=C TV,  $[TV]_0$ , d'une part, avec l'évolution du rendement en hydrogène en fonction de la concentration en C=C radio-induite,  $[TV]_{radio}$ , dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné d'autre part. Les courbes résultantes sont regroupées dans la Figure IV-11.

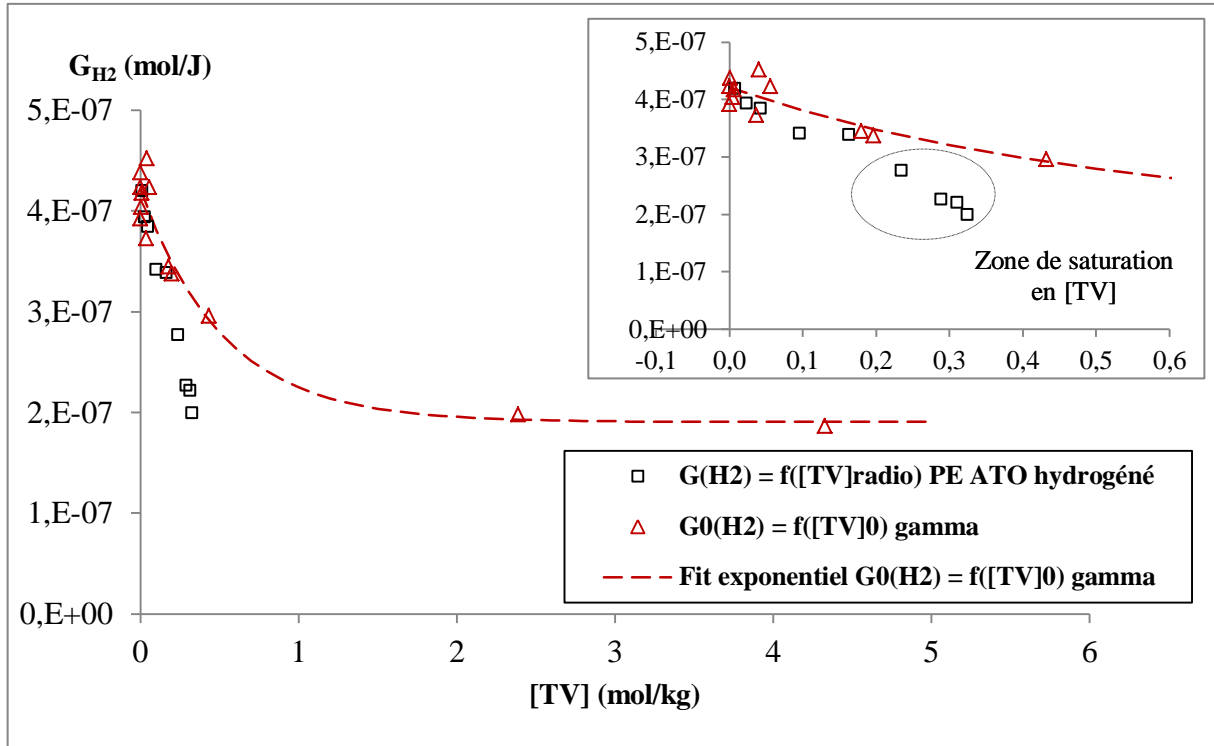


Figure IV-11 : En noir : évolution de  $G_{H_2}$  avec  $[TV]_{radio}$  pour le PE ATO hydrogéné.  $[TV]_{radio}$  calculée avec l'ajustement  $[TV](D) = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) * e^{-b*D}$  (IV-2). Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. En rouge : évolution de  $G_{H_2}(0)$  avec  $[TV]_0$  (moyenne 75 kGy et 130 kGy). Conditions d'irradiation : photons gamma, atmosphère inerte He, température ambiante. Ajustement exponentiel d'après l'équation (IV-3) avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0, Min} = 1,90.10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $G_{H_2,D \rightarrow 0, Max} = 4,21.10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $\beta = 1,9021 \text{ kg/mol}$ .

Aux faibles concentrations en C=C TV ( $< 0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ ), les deux évolutions sont superposées, ce qui signifie que la contribution des C=C de type TV est prédominante dans la radio-

stabilisation du PE. Aux plus fortes concentrations en C=C TV, les deux évolutions sont disjointes : pour une même concentration en C=C TV, la radio-stabilisation est plus marquée lorsque les C=C TV sont radio-induites. D'autres défauts qui pourraient être radio-stabilisateurs (vinyles, *trans-trans*-diènes) sont créés en même temps que les TV (voir section I-1). Il est possible que ces autres types d'insaturations commencent à contribuer de façon non négligeable à partir d'une valeur de  $[TV]_{radio}$  voisine de  $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ , soit une dose d'irradiation voisine de 2 MGy dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné.

### 3. Les réticulations

Les deux défauts majoritairement créés dans le PE pur irradié en anoxie sont les C=C de type TV et les réticulations, notées XL. La création d'un de ces défauts implique la formation d'une molécule de dihydrogène. Si nous considérons en première approximation que seuls ces deux défauts sont responsables de la formation de gaz H<sub>2</sub>, alors le rendement de formation des réticulations,  $G_{XL}$ , peut être obtenu à partir de la relation (IV-6) :

$$\forall D, \quad G_{H_2}(D) = G_{TV}(D) + G_{XL}(D) \quad (\text{IV-5})$$

D'où :

$$\forall D, \quad G_{XL}(D) = G_{H_2}(D) - G_{TV}(D) \quad (\text{IV-6})$$

Les rendements radiochimiques  $G_{XL}$  dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, calculés à partir de la relation (IV-6), à différentes doses, sont représentés sur la Figure IV-12. Le rendement calculé,  $G_{XL}$ , est remarquablement constant dans le domaine de doses étudié et sa valeur moyenne est :  $G_{XL,Moyen} = 2,16.10^{-7} \text{ mol/J} \pm 1,36.10^{-8} \text{ mol/J}$ .

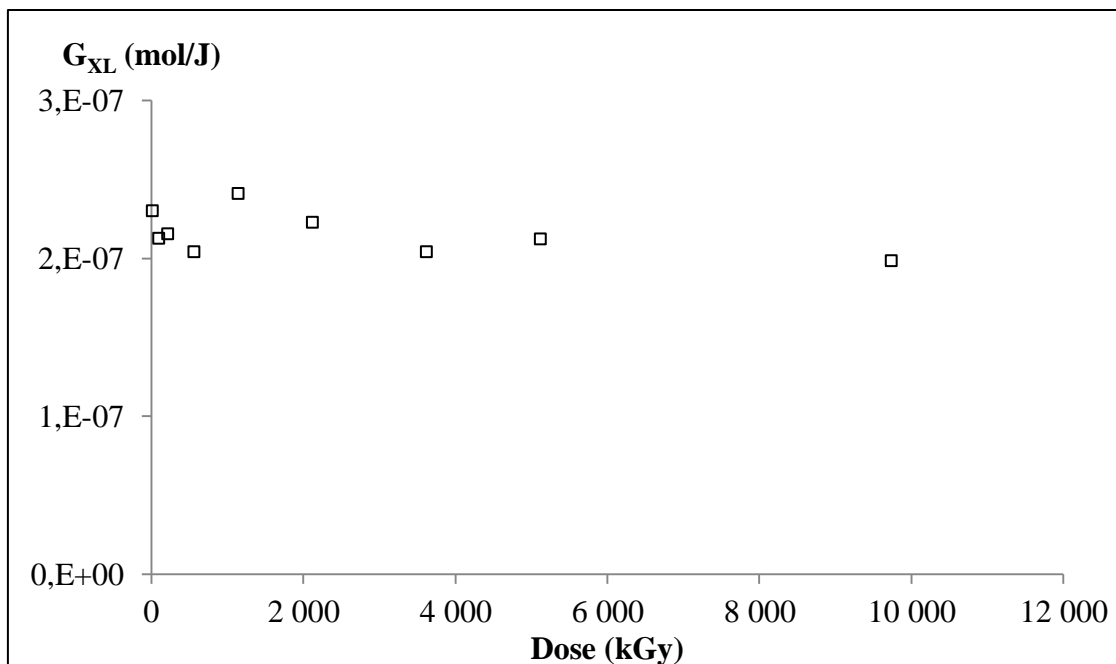


Figure IV-12 : Evolution de  $G_{XL}$  en fonction de la dose pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné. Les doses sont les doses moyennes des pas d'irradiation CIGALE. Les valeurs de  $G_{TV}$  sont calculées à partir de l'ajustement de  $[TV] = f(D)$  (doses = doses CIGALE). Les valeurs de  $G_{H_2}$  sont les valeurs expérimentales issues de l'expérience CIGALE.

#### 4. Conclusion partielle sur les irradiations à faibles TEL

L'augmentation de la concentration en insaturations de type *trans*-vinylène dans le polyéthylène, qu'elles soient introduites chimiquement ou radio-induites, provoque la diminution du rendement radiochimique de production d'hydrogène. Jusqu'à une concentration,  $[TV]$ , de l'ordre de  $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ , ce défaut radio-induit semble être seul responsable de la radio-stabilisation du polyéthylène irradié sous vide, en terme d'émission d'hydrogène.

## II. Irradiations avec des rayonnements de forts TEL

Dans le but d'étudier l'effet du TEL sur l'émission gazeuse et sur les modifications chimiques des PEs, ces derniers ont été irradiés 1) à faible dose avec des ions  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  de 87 MeV/A et 2) aux fortes doses avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de 12,6 MeV/A (chapitre 2, section III-3, Tableau II-7). La première section de cette partie décrit l'évolution de la structure des matériaux au cours de l'irradiation, c'est-à-dire l'évolution des concentrations en défauts visibles par spectroscopie IRTF. La deuxième section de cette partie donne les résultats concernant l'émission de  $\text{H}_2$ . La

troisième section concerne l'examen de l'influence des C=C de type *trans*-vinylène sur l'émission gazeuse à fort TEL.

### 1. Suivi des insaturations radio-induites

Comme pour l'irradiation avec des électrons, nous avons étudié par spectroscopie IRTF l'évolution avec la dose de deux types d'insaturations C=C : *trans*-vinylènes (TV) et vinyles (V). Sur la Figure IV-13 sont présentés les spectres du PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, vierge et irradié à trois doses différentes avec des ions lourds. Les raies d'absorption associées aux défauts étudiés sont positionnées à 964 cm<sup>-1</sup> et 909 cm<sup>-1</sup> pour les TV et les V respectivement. L'épaule à 991 cm<sup>-1</sup> est liée aux vibrations *trans* CH wag des vinyles.

Cinq polymères ont été irradiés avec des ions lourds, à un débit de dose de 250 kGy.h<sup>-1</sup> :

- Deux polymères (ou PEs) aux faibles doses ( $D_{max} = 730 \text{ kGy}$ ) : PE 4,32.10<sup>-1</sup> mol/kg et PE 3,79 mol/kg ;
- Trois polymères (ou PEs) aux fortes doses ( $D_{max} = 9,5 \text{ MGy}$ ) : PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, PE 2,39 mol/kg et PE 4,33 mol/kg.

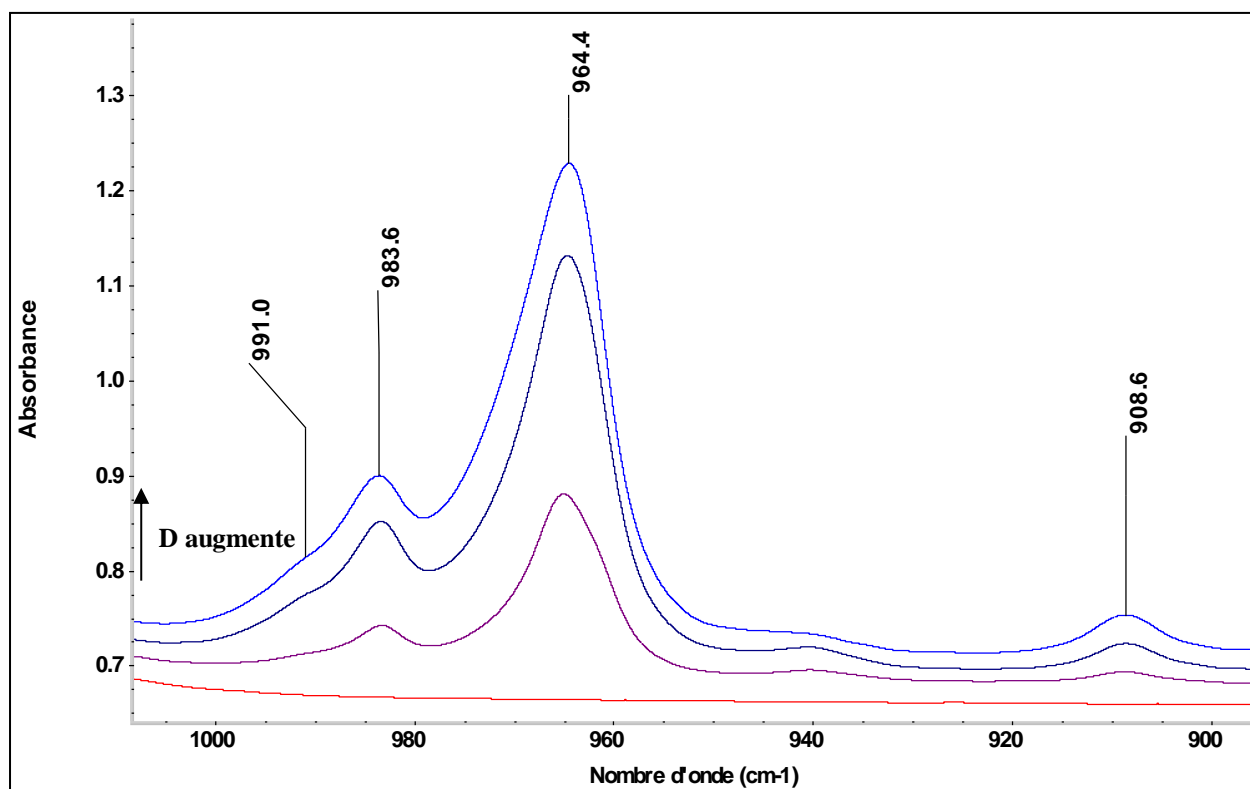


Figure IV-13 : Spectres IRTF d'un film de PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné irradié avec des ions <sup>20</sup>Ne<sup>9+</sup> d'énergie 12,6 MeV/A, à température ambiante, sous hélium, DD = 250 kGy.h<sup>-1</sup>. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 1 500 kGy → 5 700 kGy → 9 600 kGy.

### a) Les insaturations de type trans-vinylène : TV

Le graphe de la Figure IV-14 montre, pour cinq PEs de  $[TV]_0$  différentes, l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  ayant un pouvoir d'arrêt massique voisin de  $4 \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ .

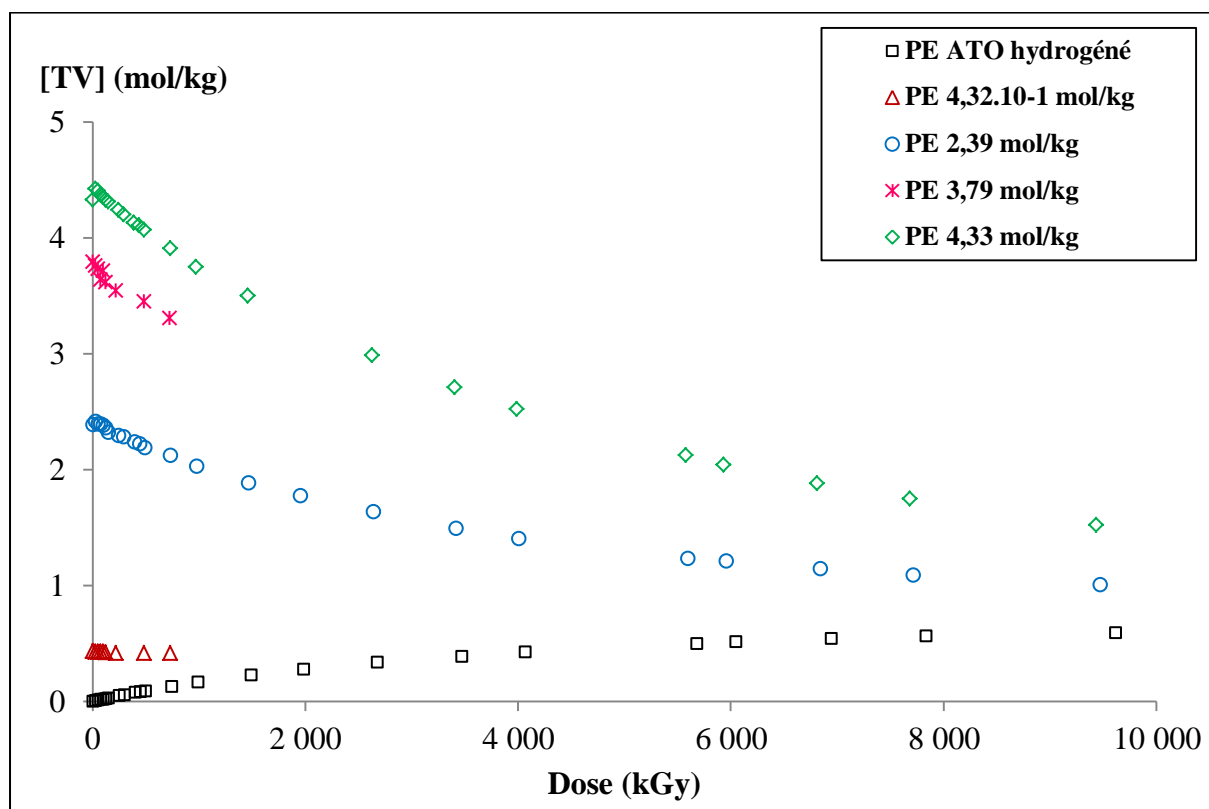


Figure IV-14 : Evolution de  $[TV]$  avec la dose d'irradiation pour cinq PEs ayant des  $[TV]_0$  différentes. Conditions d'irradiation : ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  12,6 MeV/A, atmosphère inerte He 1 bar, température ambiante.

L'évolution de  $[TV]$  est fonction de la valeur de  $[TV]_0$ . Dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, la concentration en C=C TV augmente lorsque la dose augmente, puis atteint une valeur à saturation voisine de  $0,6 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Pour les PEs ayant une concentration initiale  $[TV]_0$  élevée,  $[TV]$  diminue lorsque la dose augmente et atteint une valeur à saturation voisine de  $0,9 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Les insaturations *trans*-vinylènes sont donc détruites lorsque leur concentration initiale dans le polymère est supérieure à une valeur voisine de  $0,6 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Les deux valeurs à saturation sont plus élevées que les valeurs obtenues aux électrons, comprises entre  $0,3$  et  $0,4 \text{ mol.kg}^{-1}$ .

En utilisant la même méthode d'ajustement mathématique que précédemment, nous avons déterminé l'évolution avec la dose du rendement radiochimique de création ou de consommation des insaturations de type TV. Les paramètres ajustés de la fonction  $[TV] = f(D)$  pour les cinq PEs irradiés avec les ions lourds sont regroupés dans le Tableau IV-5. Notons que, dans l'échantillon PE  $4,32.10^{-1}$  mol/kg, irradié à faibles doses, la concentration  $[TV]$  diminue, puis se stabilise très rapidement, c'est-à-dire à une dose voisine de 200 kGy, alors que dans les autres PEs, la stabilisation a lieu au-delà de 8 MGy environ.

Polymère	$[TV]_{sat}$ (mol/kg)	a (mol/kJ) <sup>(1)</sup>	b (kGy <sup>-1</sup> )	$G_{TV}(0)$ (mol/J) <sup>(2)</sup>
PE ATO hydrogéné	0,63	$1,79.10^{-4}$	$2,86.10^{-4}$	$1,78.10^{-7}$
PE $4,32.10^{-1}$ mol/kg	0,417	$3,19.10^{-3}$	$7,65.10^{-3}$	$-1,20.10^{-7}$
PE 2,39 mol/kg	0,91	$2,49.10^{-4}$	$2,74.10^{-4}$	$-4,05.10^{-7}$
PE 3,79 mol/kg	0,92 <sup>(2)</sup>	$2,22.10^{-4}$	$2,42.10^{-4}$	$-6,82.10^{-7}$
PE 4,33 mol/kg	0,92	$1,73.10^{-4}$	$1,87.10^{-4}$	$-6,36.10^{-7}$

Tableau IV-5 : Valeurs des paramètres des ajustements mathématiques des évolutions de  $[TV]$  en fonction de la dose pour cinq PEs de  $[TV]_0$  différentes, irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de 12,6 MeV/A, à température ambiante, sous hélium,  $DD = 70 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . (1) Les valeurs de  $[TV]_0$  sont ajustées donc différentes des concentrations déterminées par étalonnage dans le chapitre 3. (1) La valeur de a est déterminée à partir des valeurs de b et de  $[TV]_{sat}$  (IV-2). (2) La valeur de  $[TV]_{sat}$  est fixée à la moyenne des deux valeurs ajustées pour les polymères PE 2,39 mol/kg et PE 4,33 mol/kg, car la dose d'irradiation est faible et la saturation n'est pas atteinte.

D'après le Tableau IV-5, le rendement radiochimique initial de création des TV diminue lorsque  $[TV]_0$  augmente, sauf pour les deux PEs les plus concentrés à cause du manque de points expérimentaux pour le PE 3,79 mol/kg. Comme pour les irradiations avec les électrons, la régression linéaire des points expérimentaux à faibles doses ( $< 100$  kGy) permet de déterminer  $G_{TV}(0)$ . Pour des doses inférieures à 100 kGy, les pas de dose étant petits pour les cinq PEs étudiés ici, cette régression linéaire a pu être effectuée pour les cinq PEs (Tableau IV-6).

D'après ces cinq régressions linéaires, le rendement radiochimique initial de création des TV diminue lorsque  $[TV]_0$  augmente, sauf pour les deux PEs les plus concentrés, et ceci à cause des fluctuations des valeurs mesurées de  $[TV]$  dans l'échantillon PE 3,79 mol/kg. Lorsque la

concentration initiale en C=C TV est élevée, le rendement initial de destruction  $G_{TV}$  est très élevé et peut atteindre une valeur de  $1,14 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J}$ .

Polymère	$G_{TV}(0)$ (mol/J)
PE ATO hydrogéné	$2,08 \cdot 10^{-7}$
PE $4,32 \cdot 10^{-1}$ mol/kg	$-6,67 \cdot 10^{-8}$
PE 2,39 mol/kg	$-3,61 \cdot 10^{-7} (1)$
PE 3,79 mol/kg	$-1,14 \cdot 10^{-6}$
PE 4,33 mol/kg	$-1,03 \cdot 10^{-6} (1)$

Tableau IV-6 : Valeurs des rendements radiochimiques initiaux des groupements TV, déterminées par régression linéaire aux doses inférieures à 100 kGy. (1) Le premier pas de dose (25 kGy) induit une augmentation de la concentration [TV], puis elle diminue lorsque la dose augmente. Pour la régression linéaire, le premier point (dose nulle) n'est pas pris en compte.

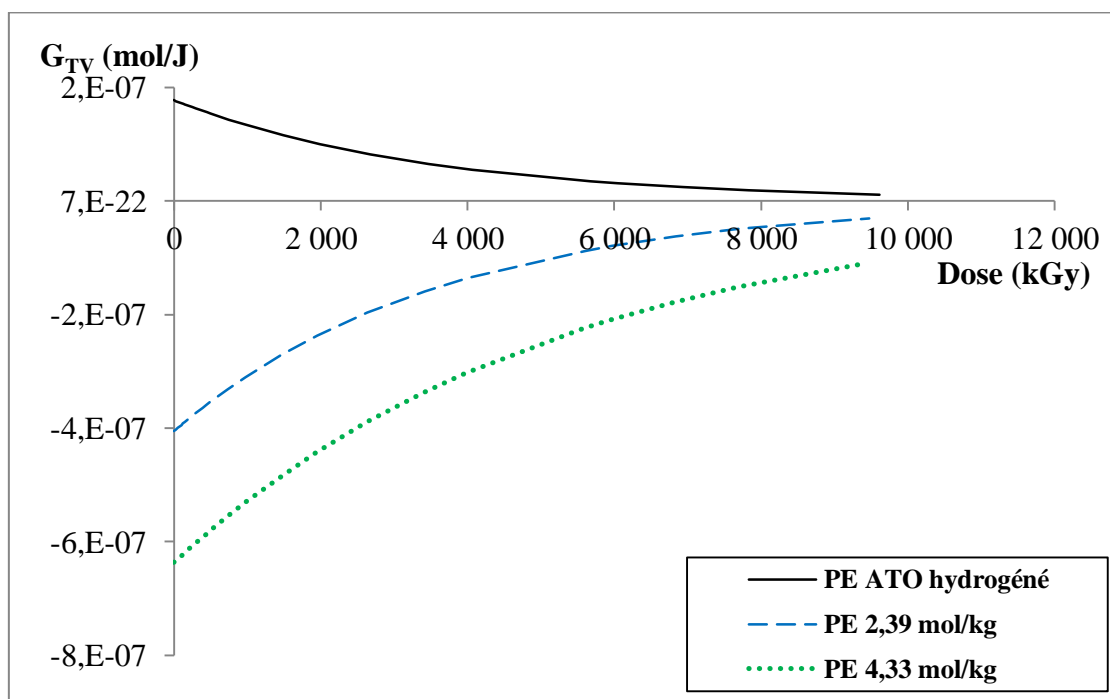


Figure IV-15 : Evolution de  $G_{TV}$  avec  $D$  pour les trois PEs irradiés aux fortes doses. Conditions d'irradiation : ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  12,6 MeV/A atmosphère inerte He, température ambiante. Les  $G_{TV}$  sont calculés à partir des ajustements des [TV] en fonction de la dose.

Connaissant les valeurs des paramètres  $[TV]_0$ ,  $[TV]_{sat}$  et  $b$ , il est possible de tracer l'évolution du rendement radiochimique, de création ou de consommation des C=C TV en fonction de la dose. Les courbes correspondantes sont regroupées dans la Figure IV-15. Quel que soit le polymère considéré, la valeur absolue du rendement radiochimique de création ou de destruction des TV diminue lorsque la dose augmente et s'annule à des doses de l'ordre de 12 MGy.

Les paramètres découlant de l'ajustement mathématique exponentiel permettent de tracer l'évolution du rendement radiochimique,  $G_{TV}$ , en fonction de la concentration en TV. Les courbes correspondantes, obtenues pour cinq PEs irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$ , sont regroupées dans la Figure IV-16.

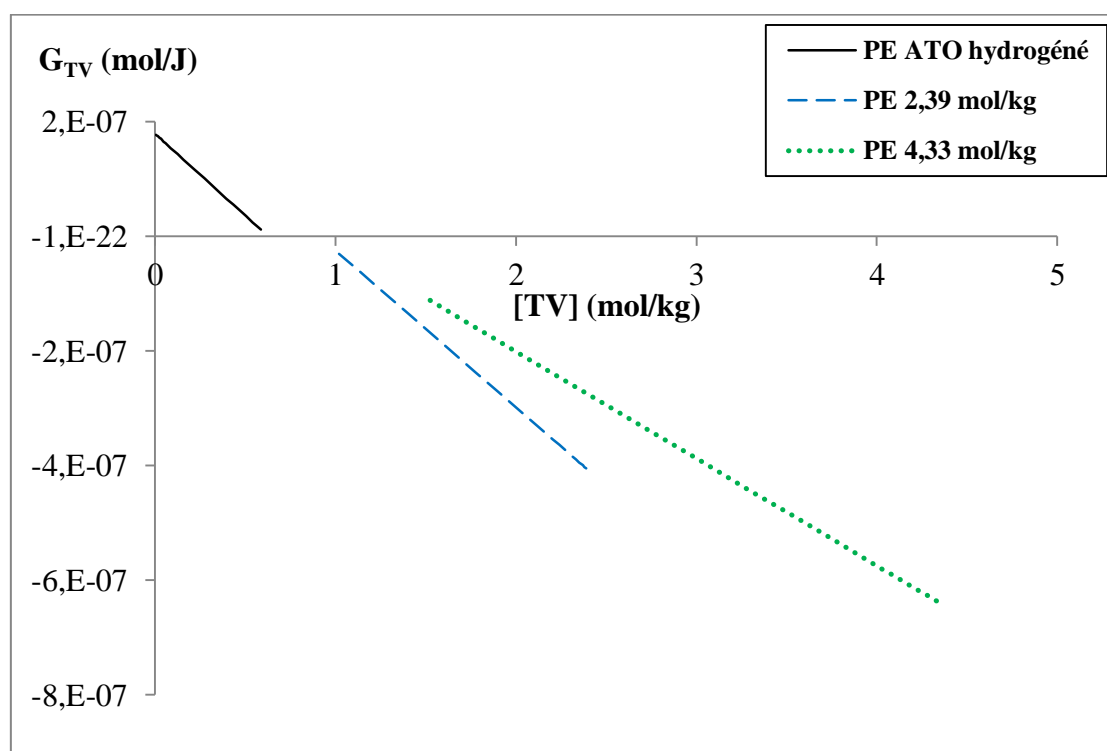


Figure IV-16 : Evolution de  $G_{TV}$  avec la concentration  $[TV]$  pour les trois polymères irradiés à fortes doses. Conditions d'irradiation : ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  12,6 MeV/A, atmosphère inerte He, température ambiante. Les  $G_{TV}$  sont calculés à partir des ajustements des  $[TV]$  en fonction de la dose.

Contrairement à ce qui a été observé lors des irradiations avec les électrons, les droites  $G_{TV} = f([TV])$  obtenues au cours des irradiations avec les ions lourds ne semblent pas former une courbe maîtresse. En effet, les valeurs des pentes de ces droites, données par le paramètre



$b$ , sont dispersées autour d'une valeur moyenne de  $2,47.10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$ . La même dispersion (20 % autour de la valeur moyenne) est remarquée pour les valeurs de l'ordonnée à l'origine,  $a$ . Au cours des irradiations avec les ions lourds, les vitesses de création et de destruction des TV dans les PEs varient d'un PE à l'autre.

### b) Les insaturations de type vinyle : V

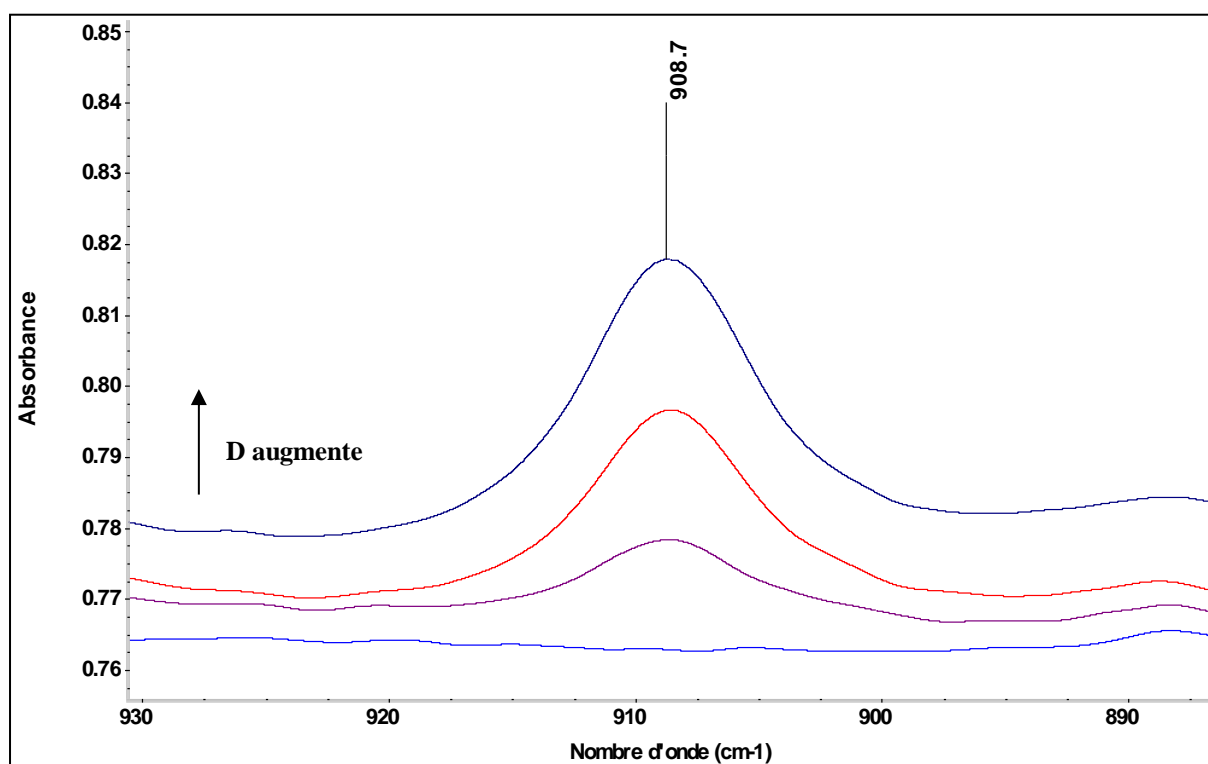


Figure IV-17 : Spectres IRTF d'un film de PE ATO® hydrogéné irradié avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de 12,5 MeV/A, à température ambiante, sous hélium,  $DD = 250 \text{ kGy.h}^{-1}$ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy  $\rightarrow$  1 500 kGy  $\rightarrow$  5 700 kGy  $\rightarrow$  9 600 kGy. Région des C=C de type vinyles.

L'évolution de l'absorbance de la raie d'absorption à  $909 \text{ cm}^{-1}$  à différentes doses, dans le PE ATO® hydrogéné irradié avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de 12,6 MeV/A, est représentée sur la Figure IV-17. L'absorbance de cette raie, initialement nulle, augmente lorsque la dose augmente.

Le graphe de la Figure IV-18 représente, pour cinq PEs irradiés avec des ions lourds, l'évolution de la concentration en C=C de type vinyle (Figure IV-17) en fonction de la dose.

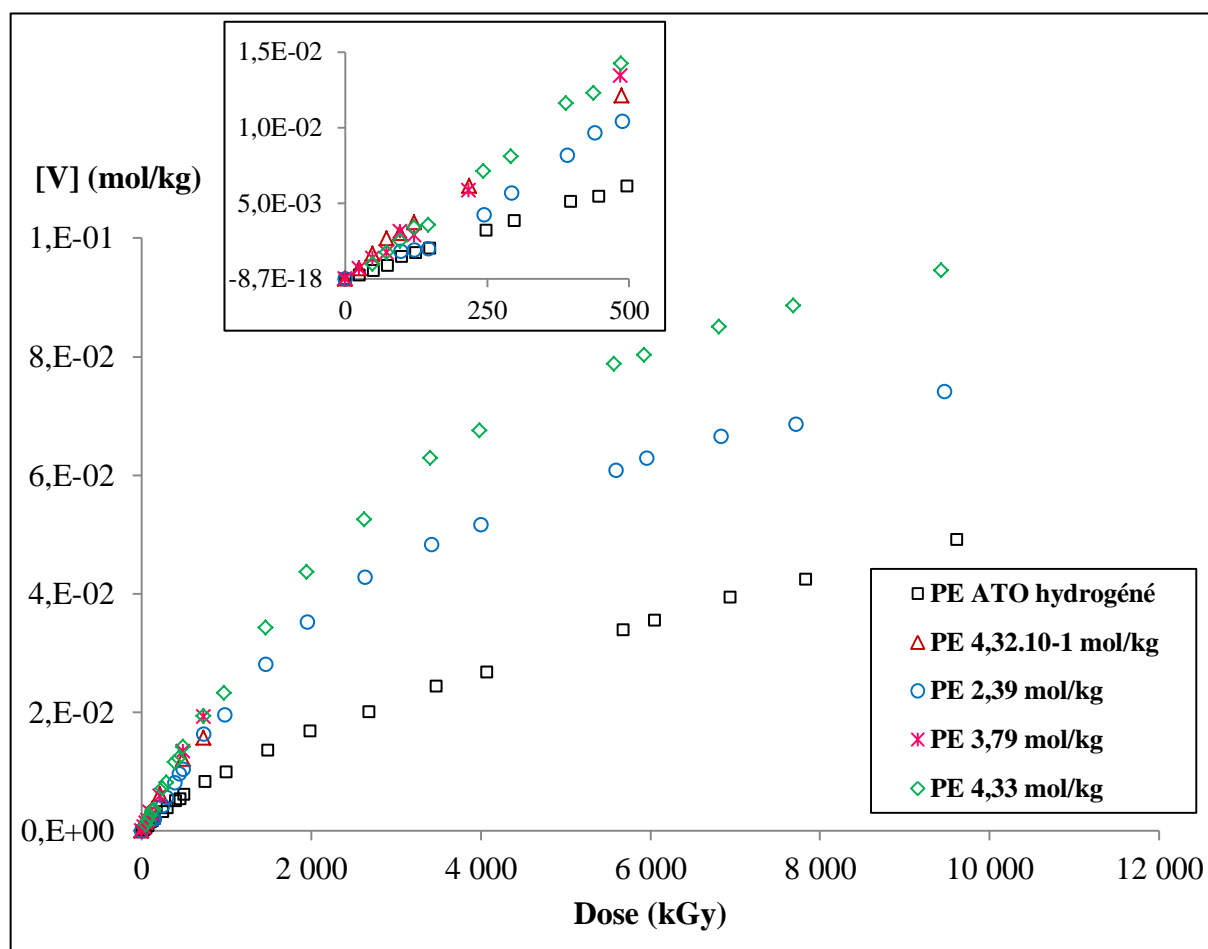


Figure IV-18 : Evolution de  $[V]$  avec la dose d'irradiation pour cinq PE de  $[TV]_0$  différentes. Conditions d'irradiation : ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  12,6 MeV/A, atmosphère inerte He, température ambiante.

Aux faibles doses, la concentration en vinyles,  $[V]$ , augmente rapidement lorsque la dose augmente. Pour les doses plus élevées,  $[V]$  continue d'augmenter à une vitesse moins élevée mais ne sature pas dans le domaine de doses étudié. Comme pour les C=C de type TV, nous avons ajusté mathématiquement les évolutions de  $[V]$  en fonction de la dose afin de calculer les rendements radiochimiques,  $G_V$ . Le Tableau IV-7 regroupe les valeurs des paramètres ajustés ou fixés pour les cinq polymères irradiés avec des ions lourds.

Polymère	$[V]_{sat}$ (mol/kg)	$b$ (kGy <sup>-1</sup> )	$a = G_V(0)$ (mol/J)
PE ATO hydrogéné	$6,69 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$8,40 \cdot 10^{-9}$
PE $4,32 \cdot 10^{-1}$ mol/kg	$8,80 \cdot 10^{-2}$ <sup>(1)</sup>	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-8}$
PE 2,39 mol/kg	$7,63 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-8}$
PE 3,79 mol/kg	$8,80 \cdot 10^{-2}$ <sup>(1)</sup>	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$3,01 \cdot 10^{-8}$
PE 4,33 mol/kg	$9,97 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-8}$

Tableau IV-7 : Valeurs des paramètres des ajustements mathématiques des évolutions de  $[V]$  en fonction de la dose pour cinq PEs de  $[TV]_0$  différentes, irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de 12,6 MeV/A, à température ambiante, sous hélium,  $DD = 70 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . (1) La valeur de  $[V]_{sat}$  est fixée à la moyenne des deux valeurs ajustées pour les polymères PE 2,39 mol/kg et PE 4,33 mol/kg, car la dose d'irradiation est faible et la saturation n'est pas atteinte.

Globalement, le rendement radiochimique initial de création des vinyles augmente lorsque  $[TV]_0$  augmente. Néanmoins, à cause du manque de points expérimentaux pour deux échantillons, et donc de la différence de méthode d'ajustement, cette évolution n'est pas systématique. Comme pour les défauts *trans*-vinylènes, la régression linéaire a été effectuée pour tous les PEs irradiés avec des ions, sur des doses inférieures à 100 kGy (Tableau IV-8). Malgré l'utilisation de la même méthode de détermination de  $G_V(0)$  pour les cinq PEs, la tendance à augmenter lorsque  $[TV]_0$  augmente n'est pas mise en évidence.

Polymère	$G_V(0)$ (mol/J)
PE ATO hydrogéné	$1,45 \cdot 10^{-8}$
PE $4,32 \cdot 10^{-1}$ mol/kg	$3,04 \cdot 10^{-8}$
PE 2,39 mol/kg	$1,87 \cdot 10^{-8}$
PE 3,79 mol/kg	$2,79 \cdot 10^{-8}$
PE 4,33 mol/kg	$2,35 \cdot 10^{-8}$

Tableau IV-8 : Valeurs des rendements radiochimiques initiaux des groupements V, déterminées par régression linéaire aux très faibles doses ( $< 100 \text{ kGy}$ ).

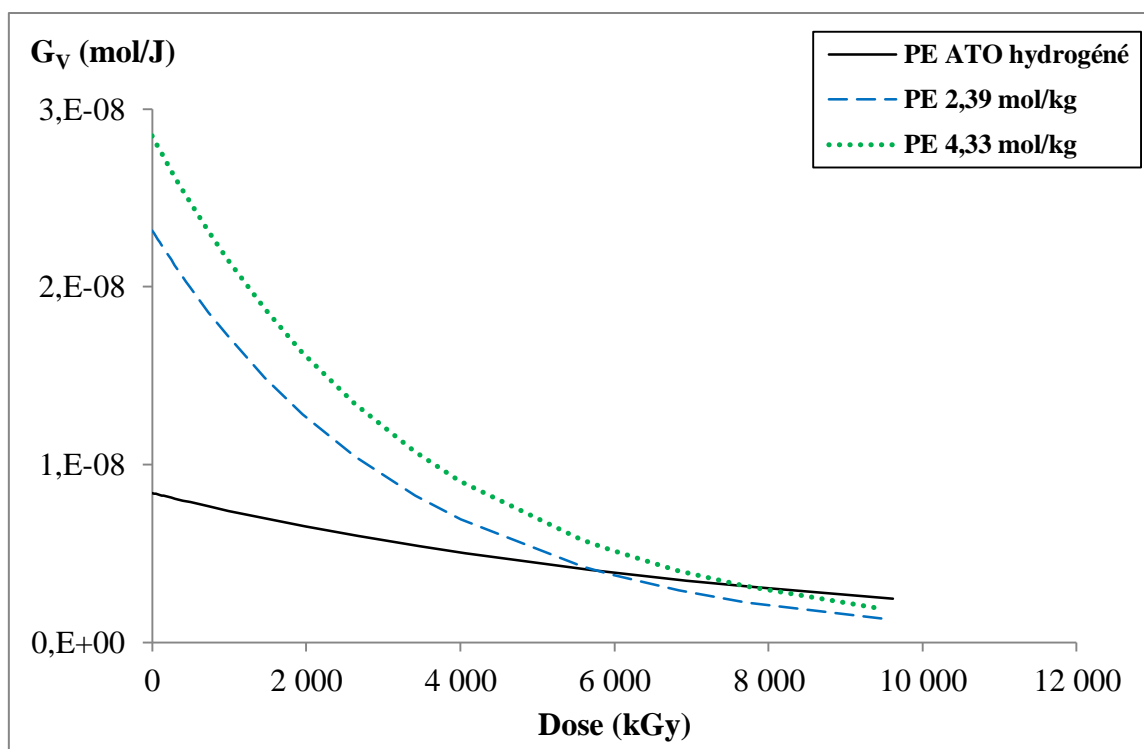


Figure IV-19 : Evolution du rendement radiochimique de C=C de type vinyle avec la dose pour les trois PEs irradiés à fortes doses. Conditions d'irradiation : ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  12,6 MeV/A, atmosphère inerte He, température ambiante. Les  $G_V$  sont calculés à partir des ajustements des  $[V]$  en fonction de la dose.

Le graphe de la Figure IV-19 regroupe les courbes représentant l'évolution du rendement radiochimique de création des vinyles,  $G_V$ , en fonction de la dose pour les trois PEs irradiés à fortes doses. Quel que soit le polymère considéré, et quelle que soit la dose, les valeurs de  $G_V$  sont faibles ; de l'ordre de  $10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$ . Pour les trois polymères irradiés jusqu'à  $\sim 10 \text{ MGy}$ , le rendement initial de formation des vinyles,  $G_V(0)$ , augmente lorsque la concentration initiale en TV,  $[TV]_0$ , augmente (Tableau IV-8).

Les paramètres obtenus par l'ajustement mathématique des courbes  $[V] = f(D)$  permettent de tracer, sur la Figure IV-20, l'évolution de  $G_V$  en fonction de la concentration en C=C de type vinyle. Pour ces défauts, il ne semble pas y avoir de loi mathématique valable pour l'ensemble des PEs irradiés avec des ions lourds.

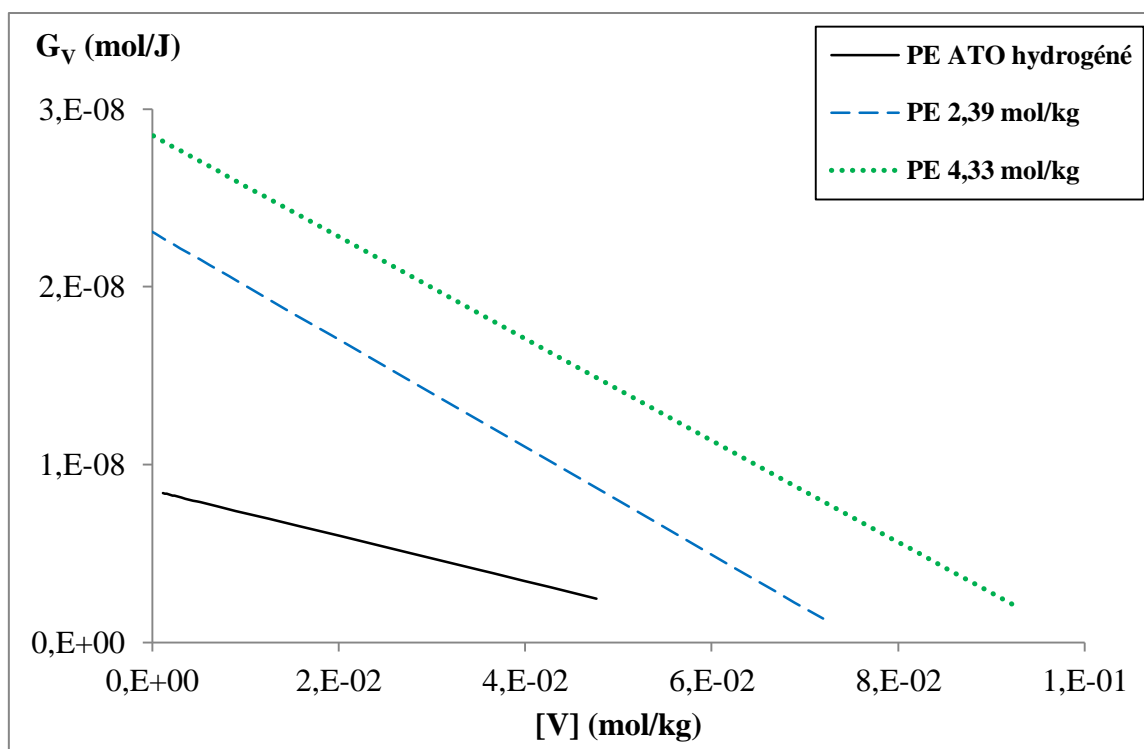


Figure IV-20 : Evolution du rendement radiochimique de vinyles avec la concentration en vinyles radio-induite pour les trois PE irradiés à fortes doses. Conditions d'irradiation : ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  12,6 MeV/A, atmosphère inerte He, température ambiante. Les  $G_V$  sont calculés à partir des ajustements des  $[V]$  en fonction de la dose.

## 2. Emission gazeuse

Pour connaître l'apport des TV dans la radio-stabilisation du PE sous rayonnements ionisants, nous avons suivi, d'une part l'évolution du rendement initial,  $G_{H_2}(0)$ , en fonction de la concentration initiale en C=C de type *trans*-vinylène,  $[TV]_0$ , d'autre part l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose d'irradiation.

### a) Rendement initial en hydrogène

Deux types de faisceaux d'ions lourds ont été utilisés pour l'étude de l'émission de  $H_2$  : des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de moyenne énergie (12,6 MeV/A) de pouvoir d'arrêt voisin de  $4 \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ , des ions  $^{36}\text{Ar}^{18+}$  de haute énergie (87 MeV/A) de pouvoir d'arrêt voisin de  $2,6 \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ . Sur le graphe de la Figure IV-21 sont tracées les valeurs de  $G_{H_2}(0)$  pour les deux types d'ions en fonction de  $[TV]_0$ .

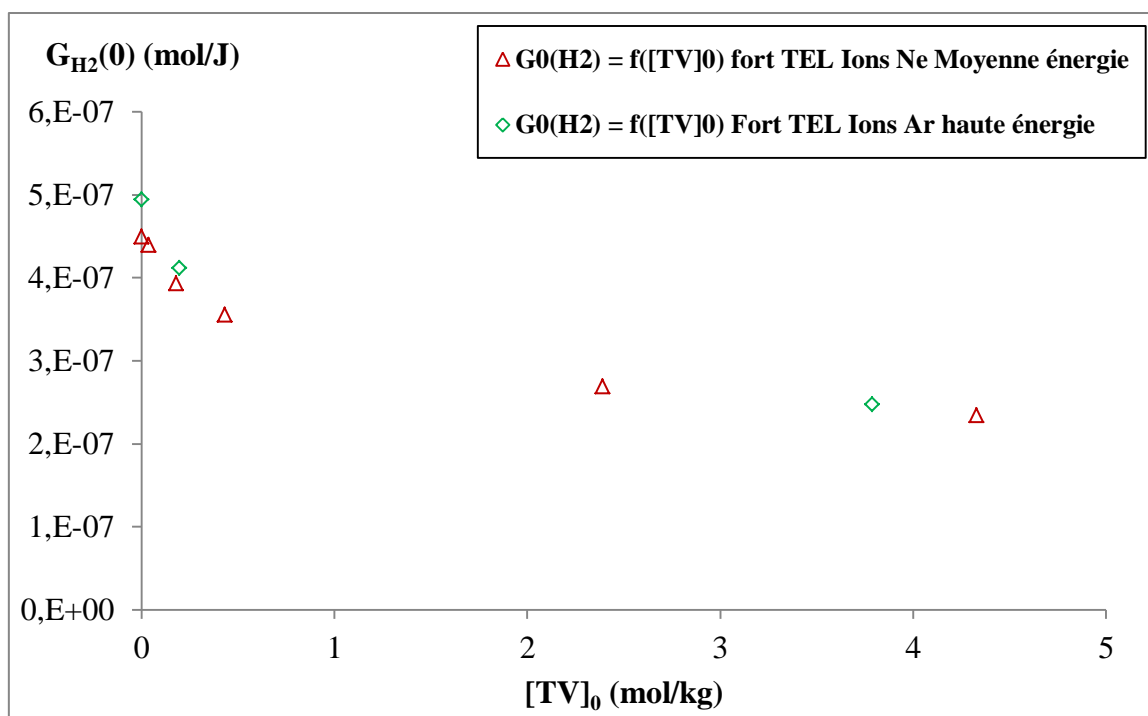


Figure IV-21 : Evolution de  $G_{H_2}(0)$  en fonction de la concentration initiale en C=C de type TV,  $[TV]_0$ . Dose d'irradiation 25 kGy. Résultats pour les ions  $^{20}Ne^{9+}$  de moyenne énergie et des ions  $^{36}Ar^{18+}$  de haute énergie.

Les valeurs de  $G_{H_2}(0)$  obtenues pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné ( $[TV]_0 = 0$ ) aux ions Ar ( $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ) et aux ions Ne ( $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ) peuvent être considérées égales. En effet, ces valeurs ont été obtenues 1) au cours de deux irradiations différentes, donc deux dosimétries différentes, 2) avec des spectromètres de masse différents impliquant des méthodologies d'étalonnage différentes. Dans la suite du texte, nous ne distinguerons plus les deux séries de données.

Le rendement initial d'émission d'hydrogène,  $G_{H_2}(0)$ , diminue lorsque la concentration initiale en C=C de type TV,  $[TV]_0$ , augmente. A forte concentration initiale, la valeur de  $G_{H_2}(0)$  est diminuée d'environ 50 % par rapport à celle obtenue pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné qui ne contient initialement aucune insaturation.

Nous avons ajusté mathématiquement l'évolution de  $G_{H_2}(0) = G_{H_2,D \rightarrow 0} = f([TV]_0)$  (Figure IV-22), comme précédemment sans nous préoccuper de la signification physique que cette fonction implique. La fonction choisie pour l'ajustement est de la même forme que celle utilisée lors des irradiations avec des faisceaux d'électrons (voir section I-2) :

$$G_{H_2,D \rightarrow 0}([TV]_0) = G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} - (G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} - G_{H_2,D \rightarrow 0,Max}) * e^{-\beta * [TV]_0} \quad (IV-7)$$

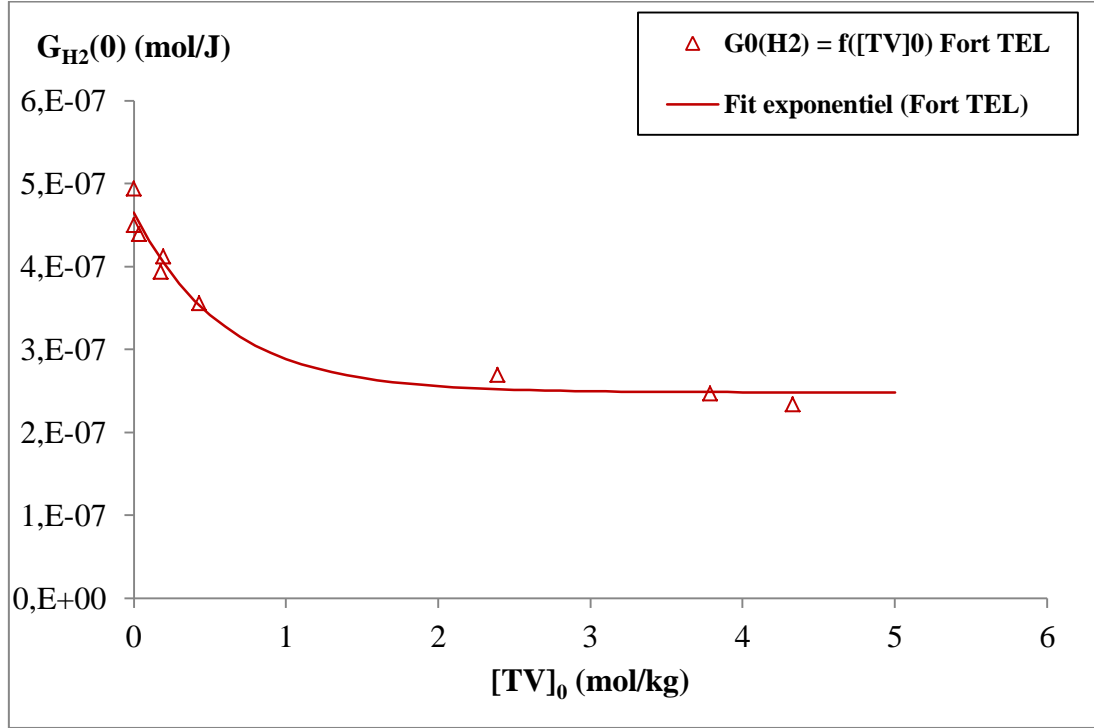


Figure IV-22 : Evolution de  $G_{H_2}(0)$  avec  $[TV]_0$ . Ajustement exponentiel d'après l'équation (IV-7) avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} = 2,48.10^{-7} mol/J$ ,  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Max} = 4,65.10^{-7} mol/J$ ,  $\beta = 1,6785 kg/mol$ .

#### b) Evolution du rendement radiochimique d'émission d'hydrogène en fonction de la dose

Avec les ions  $^{20}Ne^{9+}$  de 12,6 MeV/A, nous avons irradié six PEs jusqu'à des doses de l'ordre de 9 MGy, pour certains. Les courbes représentant l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose d'irradiation pour ces six PEs sont présentées sur le graphe de la Figure IV-23. Les lignes tracées sur le graphe sont des guides pour les yeux. Aucun ajustement mathématique n'a été tenté sur ces résultats, sauf pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné (IV-8) :

$$G_{H_2,D \rightarrow 0} = 4,41.10^{-7} mol/J ; G_{H_2,sat} = 2,94.10^{-7} mol/J ; \alpha = 6,03.10^{-4} kGy^{-1} .$$

$$G_{H_2}(D) = G_{H_2,sat} - (G_{H_2,sat} - G_{H_2,D \rightarrow 0}) * e^{-\alpha * D} \quad (IV-8)$$

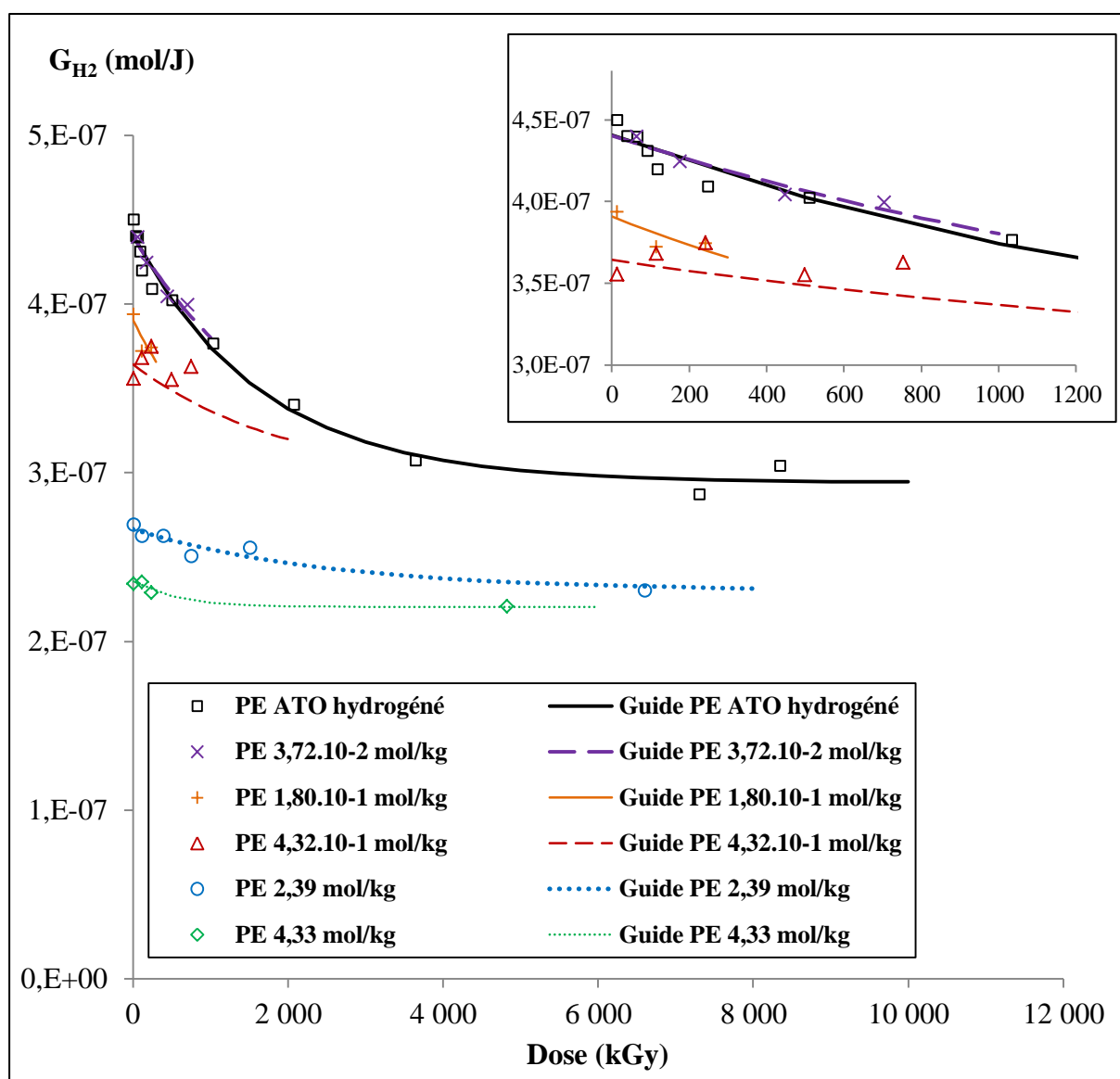


Figure IV-23 : Evolution du rendement radiochimique de dihydrogène,  $G_{H_2}$ , avec la dose d'irradiation pour six polymères de  $[TV]_0$  différentes. Conditions d'irradiation : ions  $^{20}Ne^{9+}$  12,6 MeV/A , atmosphère inerte He, température ambiante.

Quelle que soit la concentration initiale en C=C de type *trans*-vinylène, le rendement d'émission de l'hydrogène diminue lorsque la dose d'irradiation augmente. Aux faibles doses, cette diminution est d'autant moins marquée que la concentration initiale  $[TV]_0$  est élevée. Pour tous les PEs, la diminution de  $G_{H_2}$  ralentit aux fortes doses et la valeur du rendement atteint une valeur à saturation qui diminue lorsque  $[TV]_0$  augmente.



### c) Influence des C=C de type TV sur GH2

Selon le même raisonnement que pour les irradiations avec des électrons de 1 MeV, nous avons comparé (

Figure IV-24) l'évolution du rendement initial d'émission de l'hydrogène en fonction de la concentration initiale en C=C TV avec l'évolution du rendement en hydrogène en fonction de la concentration en C=C radio-induite dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné.

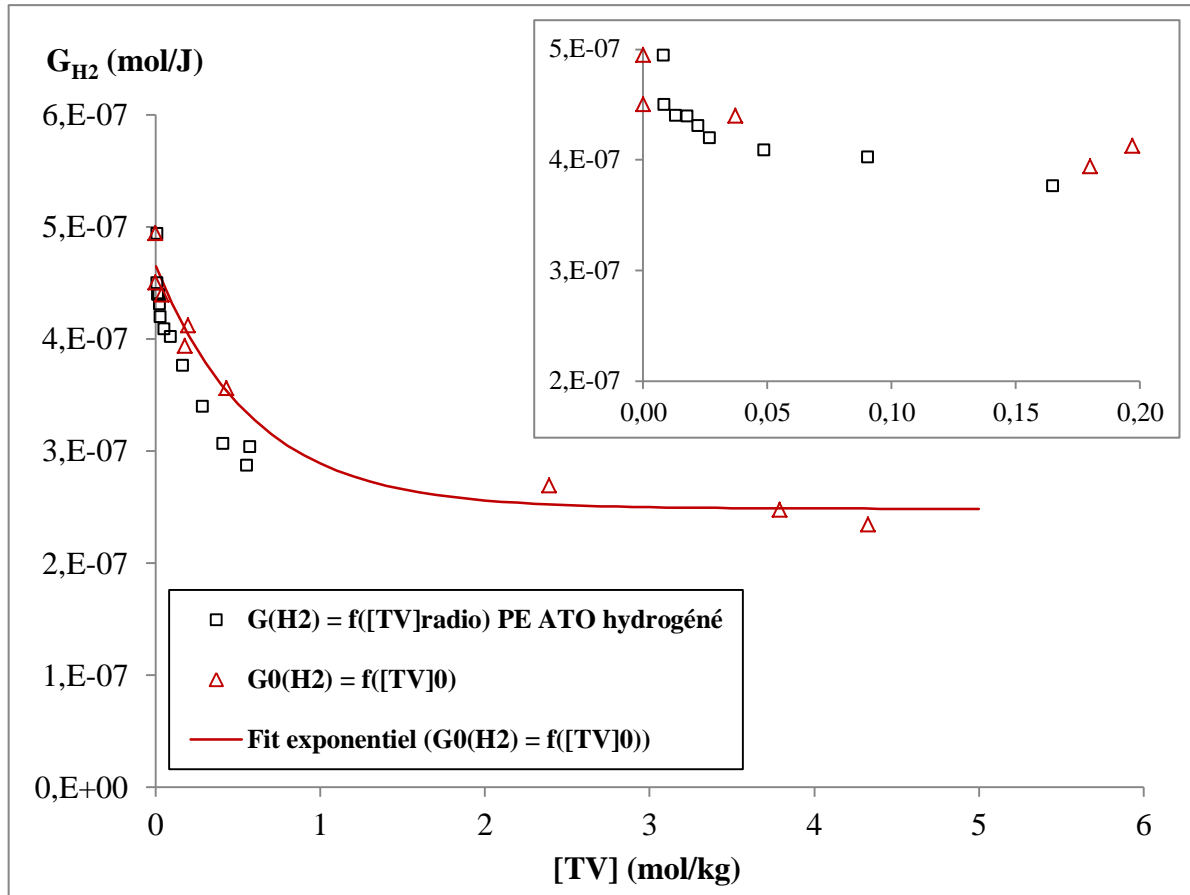


Figure IV-24 : Evolution de  $G_{H_2}$  en fonction de  $[TV]_{radio}$  pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné.  $[TV]_{radio}$  (carrés noirs), calculée avec l'ajustement  $[TV](D) = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) * e^{-b*D}$  (IV-2). Conditions d'irradiation : ions  $^{20}Ne^{9+}$  12,6 MeV/A , atmosphère inerte He, température ambiante. Evolution de  $G_{H_2}(0)$  avec  $[TV]_0$  pour les différents PEs (triangles rouges). Conditions d'irradiation : ions  $^{20}Ne^{9+}$  12,6 MeV/A ou  $^{36}Ar^{18+}$  87 MeV/A, atmosphère inerte He, température ambiante. Ajustement exponentiel d'après l'équation (IV-3) avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} = 2,48.10^{-7} mol/J$ ,  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Max} = 4,65.10^{-7} mol/J$ ,  $\beta = 1,6785 kg/mol$ .

Pour les concentrations en C=C TV faibles ( $< 0,6 \text{ mol.kg}^{-1}$ ), les deux évolutions sont presque superposées. La contribution des C=C de type TV est donc prédominante dans la radio-stabilisation du PE en terme d'émission de  $\text{H}_2$ , jusqu'à environ 10 MGy. La contribution des autres défauts de type insaturation serait donc moindre dans le cas des ions que dans le cas des électrons.

### 3. Les réticulations

Comme dans le cas des irradiations avec des électrons, nous avons estimé le rendement radiochimique de formation des réticulations,  $G_{XL}$ , en supposant, en première approximation, que les réticulations et les TV sont les seuls défauts dont la formation conduit à l'émission d'hydrogène :

$$\forall D, \quad G_{XL}(D) = G_{H_2}(D) - G_{TV}(D) \quad (\text{IV-9})$$

La Figure IV-25 présente l'évolution de  $G_{XL}$  en fonction de la dose dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné irradié avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de 12,6 MeV/A. Comme pour l'irradiation avec des rayonnements de faible TEL,  $G_{XL}$  est constant sur le domaine de doses étudié :

$$G_{XL, \text{Moyen}} = 2,62.10^{-7} \text{ mol/J} \pm 2,16.10^{-8} \text{ mol/J}.$$

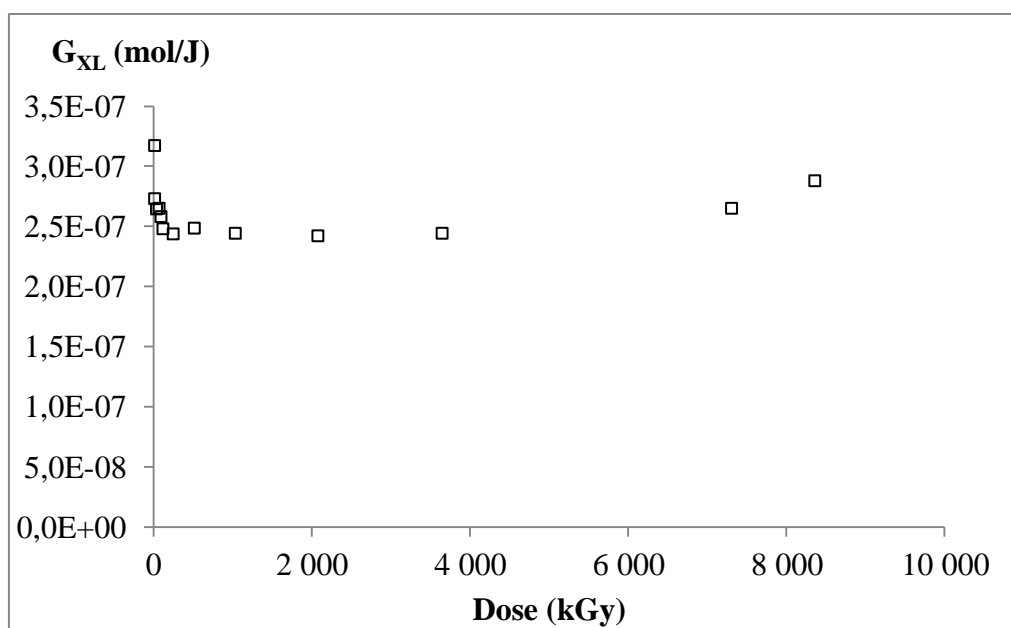


Figure IV-25 : Evolution du rendement de production de réticulations,  $G_{XL}$ , en fonction de la dose pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné irradié avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  d'énergie 12,6 MeV/A, sous hélium, à température ambiante. Les doses sont les doses moyennes des pas d'irradiations CIGALE. Les valeurs

de  $G_{TV}$  sont calculées à partir de l'ajustement de  $[TV] = f(D)$  (doses = doses CIGALE). Les valeurs de  $G_{H_2}$  sont les valeurs expérimentales issues de l'expérience CIGALE.

#### 4. Conclusion partielle sur les irradiations avec des ions lourds

L'augmentation de la concentration en insaturations de type *trans*-vinylène dans le polyéthylène, qu'elles soient introduites chimiquement ou radio-induites, provoque la diminution du rendement radiochimique de production d'hydrogène. Sur le domaine de doses étudié (0-10 MGy), ce défaut radio-induit semble être seul responsable de cette radio-stabilisation. Par ailleurs, quelle que soit la concentration initiale en TV,  $[TV]_0$ , le rendement de création d'hydrogène diminue lorsque la dose d'irradiation augmente et atteint une valeur à saturation qui diminue lorsque  $[TV]_0$  augmente.

### III. Effet de TEL

Dans le but d'étudier l'effet du TEL sur le comportement sous rayonnements ionisants des PEs en atmosphère inerte, certains PEs ont été irradiés, d'une part avec des rayonnements de faible TEL (rayons gamma et/ou électrons), d'autre part avec des ions lourds ( $^{20}\text{Ne}^{9+}$  et/ou  $^{36}\text{Ar}^{18+}$ ). Les effets observés au cours des irradiations avec les ions, sur les modifications chimiques au sein du matériau et sur l'émission gazeuse, ont été comparés à ceux obtenus lors des irradiations avec les rayons gamma et les électrons.

#### 1. Effet de TEL sur les insaturations

Dans cette section sont examinées les évolutions en fonction de la dose des concentrations en insaturations *trans*-vinylènes (TV) et en groupements vinyliques (V), pour les deux PEs ayant été irradiés avec les électrons et avec les ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$ . Il s'agit du PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné et du PE 2,39 mol/kg. Ces deux polymères ont été choisis car 1) le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné ne contient initialement aucun de ces défauts radio-induits ; 2) le PE 2,39 mol/kg est initialement relativement concentré en C=C de type TV ( $[TV]_0 > [TV]_{sat}$ ).

##### a) Effet de TEL sur les insaturations *trans*-vinylènes

Le graphe de la Figure IV-26 montre l'évolution de la concentration en C=C de type TV, pour les deux polymères PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné et PE 2,39 mol/kg, irradiés aux deux TEL.

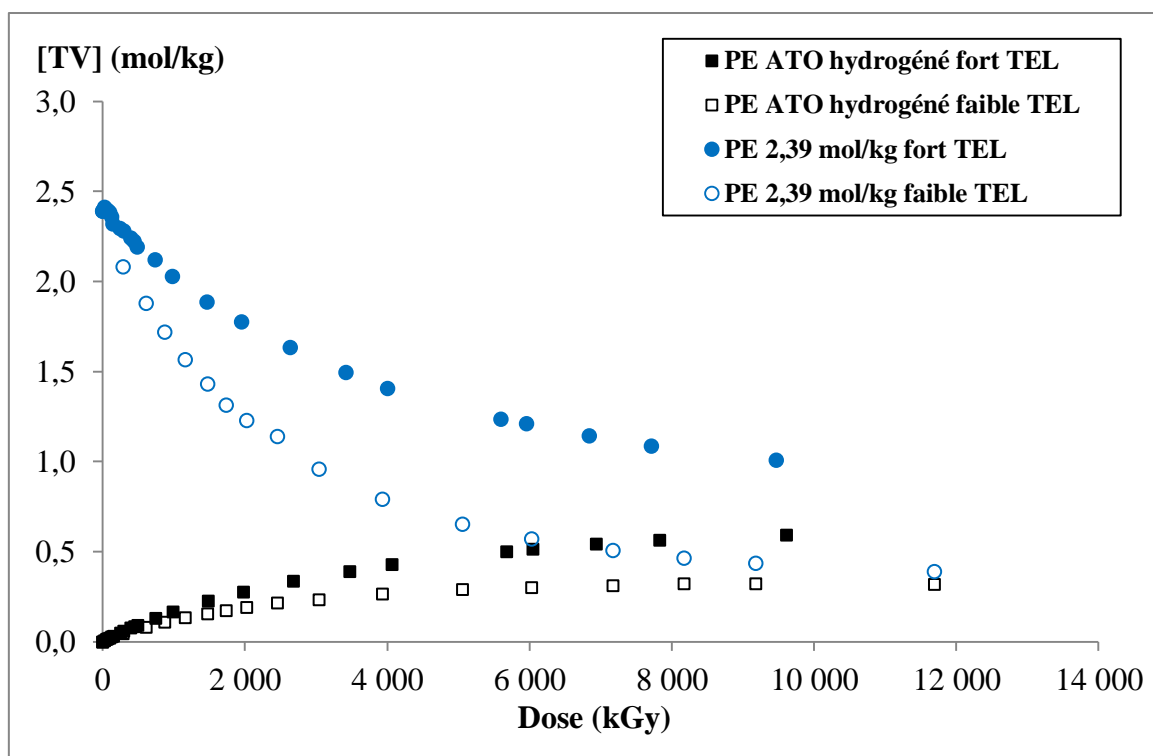


Figure IV-26 : Evolution de  $[TV]$  avec la dose d'irradiation. Effet du TEL pour un polymère de  $[TV]_0$  nulle et pour un polymère de  $[TV]_0$  élevée.

Dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, le pouvoir d'arrêt a peu d'effet sur la vitesse de création des C=C TV aux faibles doses ( $D < 500 \text{ kGy}$ ) : les rendements radiochimiques des C=C TV sont identiques aux deux TEL. Aux fortes doses, la création de TV est plus rapide à fort TEL, et la concentration à saturation est environ deux fois plus élevée à fort TEL qu'à faible TEL. Pour le PE 2,39 mol/kg, initialement très concentré en C=C TV, l'irradiation aux électrons provoque une diminution beaucoup plus « rapide » de la concentration en TV, qui atteint alors une valeur à saturation,  $[TV]_{sat}$ , beaucoup plus faible que celle observée dans le cadre de l'irradiation avec les ions. Pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, le rapport  $\frac{[TV]_{sat,ions}}{[TV]_{sat,électrons}}$  est égal à 1,9. Pour le PE 2,39 mol/kg,  $\frac{[TV]_{sat,ions}}{[TV]_{sat,électrons}} = 2,3$ .

Le graphe de la

Figure IV-27 montre l'effet du TEL sur l'évolution de  $G_{TV}$  avec la dose d'irradiation. Le rendement initial de destruction des C=C TV dépend fortement du TEL lorsque  $[TV]_0$  est élevée (lignes pointillées). Il est d'autant plus élevé que le TEL est faible. Ce résultat a déjà été observé pour le PE irradié avec des électrons et des ions lourds [1].

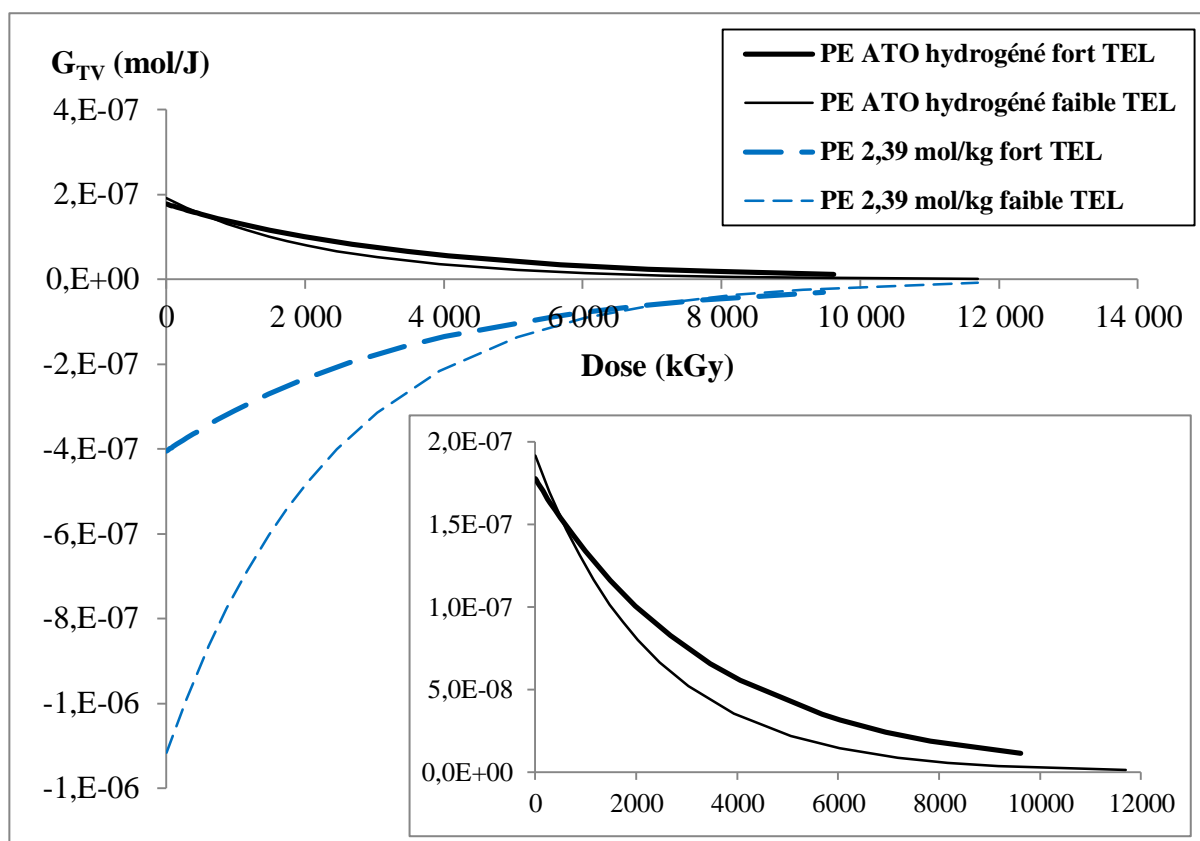


Figure IV-27 : Evolution de  $G_{TV}$  en fonction de  $D$ . Effet du TEL pour un polymère de  $[TV]_0$  nulle et pour un polymère de  $[TV]_0$  élevée.

Afin d'observer l'effet du pouvoir d'arrêt sur l'évolution de  $G_{TV}$  en fonction de  $[TV]$ , les droites correspondantes, obtenues aux deux TEL sur les deux PEs, sont regroupées sur la Figure IV-28. D'après cette figure et les paramètres d'ajustement mathématique déterminés dans les deux parties précédentes (Tableau IV-9), le pouvoir d'arrêt a très peu d'influence sur l'ordonnée à l'origine  $a$ , mais la pente est plus marquée à faible TEL : le paramètre  $b$  de la fonction  $G_{TV} = a - b \cdot [TV]$  est deux fois plus élevé à faible TEL. Ceci signifie que la vitesse de destruction des TV est plus élevée à faible TEL, tandis que la vitesse de création dépend peu du TEL. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment dans le PE irradié avec des électrons et des ions lourds [1].

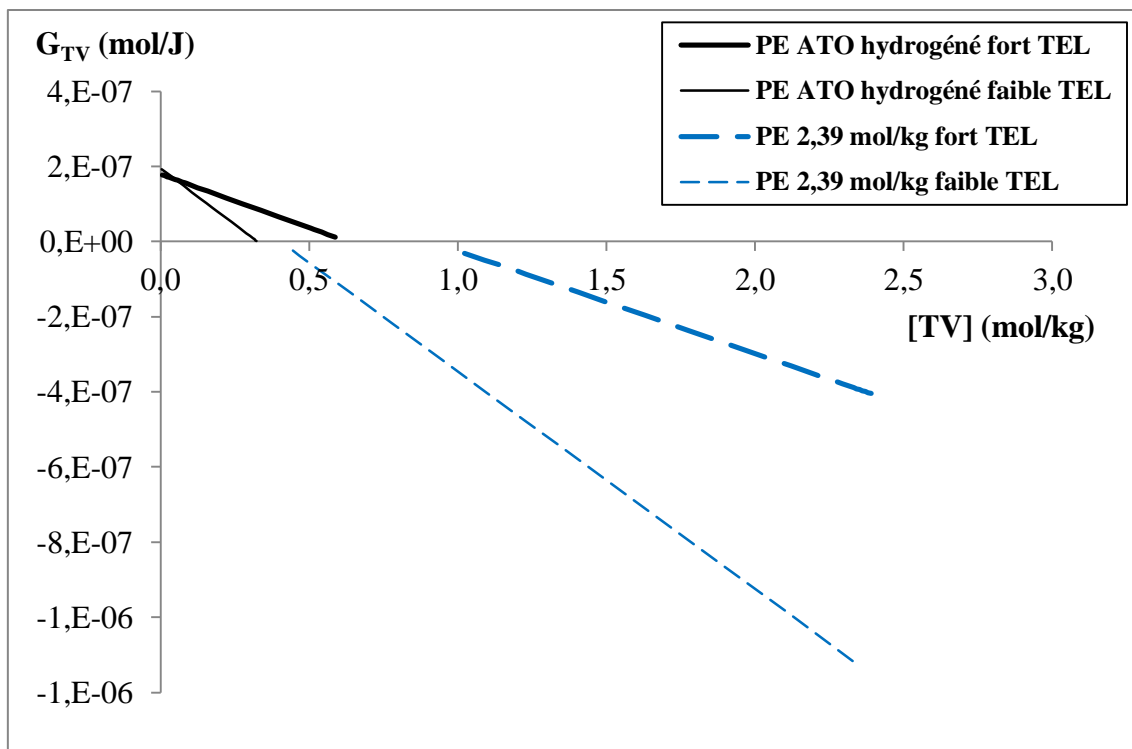


Figure IV-28 : Evolution de  $G_{TV}$  en fonction de  $[TV]$ . Effet du TEL pour un polymère de  $[TV]_0$  nulle et pour un polymère de  $[TV]_0$  élevée.

Polymère	$[TV]_{sat}$ (mol/kg)	a (mol/kJ) <sup>(1)</sup>	b (kGy <sup>-1</sup> )	$G_{TV}(0)$ (mol/J)
PE ATO hydrogéné	0,33	$1,94.10^{-4}$	$5,97.10^{-4}$	$1,91.10^{-7}$
	<b>0,63</b>	<b><math>1,79.10^{-4}</math></b>	<b><math>2,86.10^{-4}</math></b>	<b><math>1,78.10^{-7}</math></b>
PE 2,39 mol/kg	0,40	$2,33.10^{-4}$	$5,79.10^{-4}$	$-1,12.10^{-6}$
	<b>0,91</b>	<b><math>2,49.10^{-4}</math></b>	<b><math>2,74.10^{-4}</math></b>	<b><math>-4,05.10^{-7}</math></b>

Tableau IV-9 : Effet du TEL sur les valeurs des paramètres des ajustements mathématiques des évolutions  $[TV] = f(D)$  pour deux polymères de  $[TV]_0$  différentes. Valeurs en gras pour le fort TEL. (1) La valeur de a est déterminée par les valeurs de b et de  $[TV]_{sat}$ .

#### b) Effet de TEL sur les insaturations vinyles

La Figure IV-29 regroupe les évolutions en fonction de la dose des concentrations en vinyles dans deux polymères irradiés aux deux TEL. Aux faibles doses, pour les deux polymères, la création des vinyles est plus rapide à fort TEL. Aux fortes doses, cette création diminue fortement à faible TEL et la concentration atteint une valeur à saturation, tandis qu'à fort

TEL, elle continue d'augmenter, quoiqu'un peu plus lentement, dans le domaine de doses étudié (0-12 MGy). Pour les deux PEs, la concentration en vinyles aux fortes doses est beaucoup plus élevée à fort TEL (facteur environ 4 à 10 MGy).

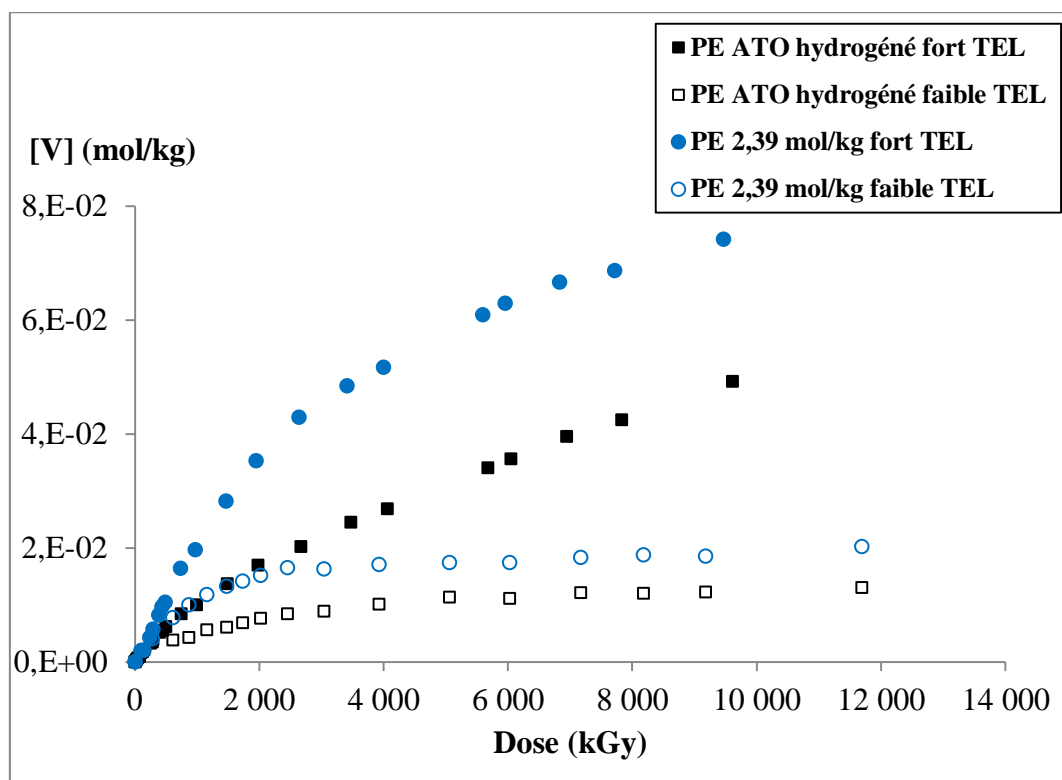


Figure IV-29 : Evolution de  $[V]$  avec la dose d'irradiation. Effet du TEL pour un polymère de  $[TV]_0$  nulle et pour un polymère de  $[TV]_0$  élevée.

L'augmentation du rendement radiochimique de création des vinyles,  $G_V$ , lorsque le TEL augmente est en accord avec les précédentes études qui ont montré que la formation de vinyles se limite aux zones de fortes densités d'ionisation [5, 6].

Le graphe de la Figure IV-30 montre l'effet du TEL sur l'évolution de  $G_V$  avec la dose d'irradiation. Pour les deux polymères, le rendement radiochimique initial de création des vinyles dépend fortement du TEL. Il est d'autant plus élevé que le TEL est élevé. Aux fortes doses,  $G_V$  s'annule à faible TEL et reste légèrement positif à fort TEL, sur le domaine de doses étudié (0 – 10 MGy).

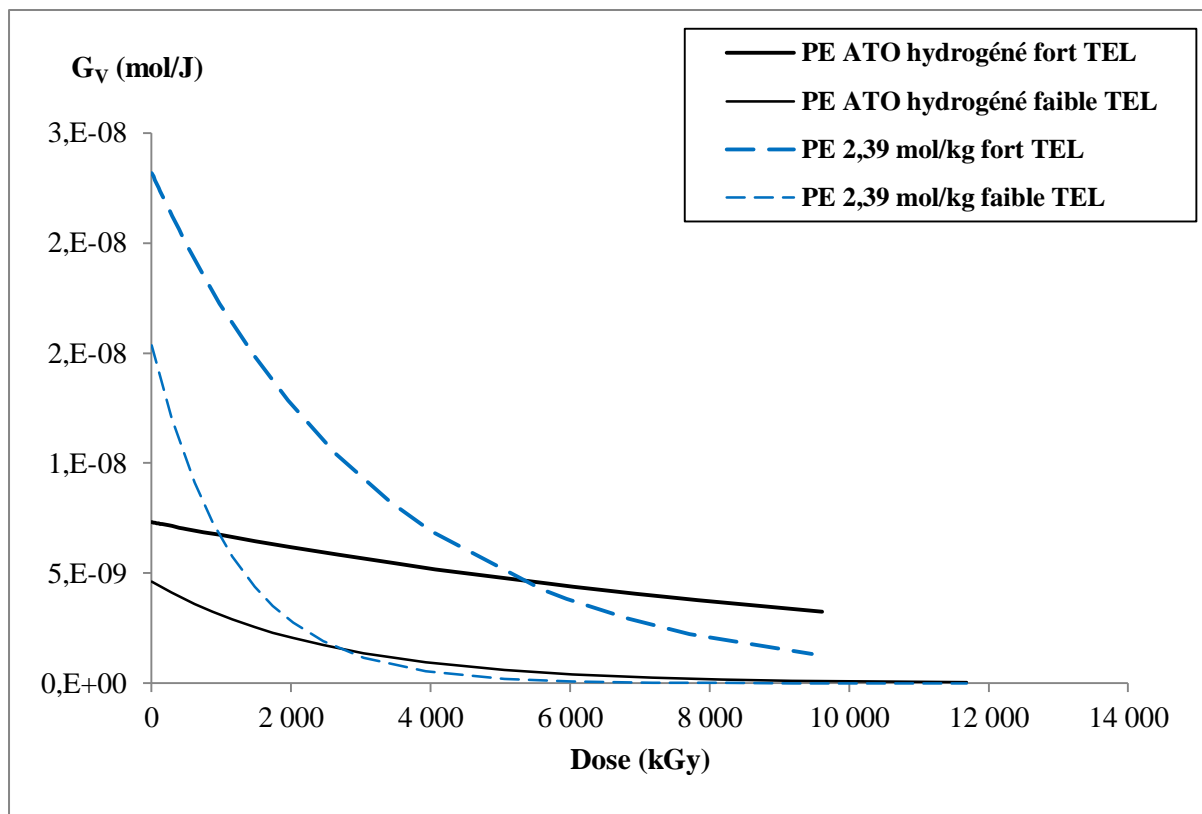


Figure IV-30 : Evolution de  $G_V$  en fonction de la dose d'irradiation. Effet du TEL pour un polymère de  $[TV]_0$  nulle et pour un polymère de  $[TV]_0$  élevée.

La Figure IV-31 montre l'évolution de  $G_V$  en fonction de  $[V]$  pour les deux PEs, aux deux TEL. Les valeurs des paramètres d'ajustement de la courbe  $[V] = f(D)$ , aux deux TEL, utilisés pour l'obtention des  $G_V = f([V])$ , sont regroupées dans le Tableau IV-10. Le TEL a une influence sur l'ordonnée à l'origine  $a$  ; soit sur la vitesse de création qui est environ 1,5 fois plus grande à fort TEL. La pente est plus marquée à faible TEL : le coefficient  $b$  traduisant la vitesse de destruction des vinyles est environ 3 fois plus élevé à faible TEL. L'augmentation du TEL induit une accélération de la création des vinyles ( $a$  plus élevé) et un ralentissement de leur destruction ( $b$  plus faible). Ces résultats sont valables pour les deux PEs.



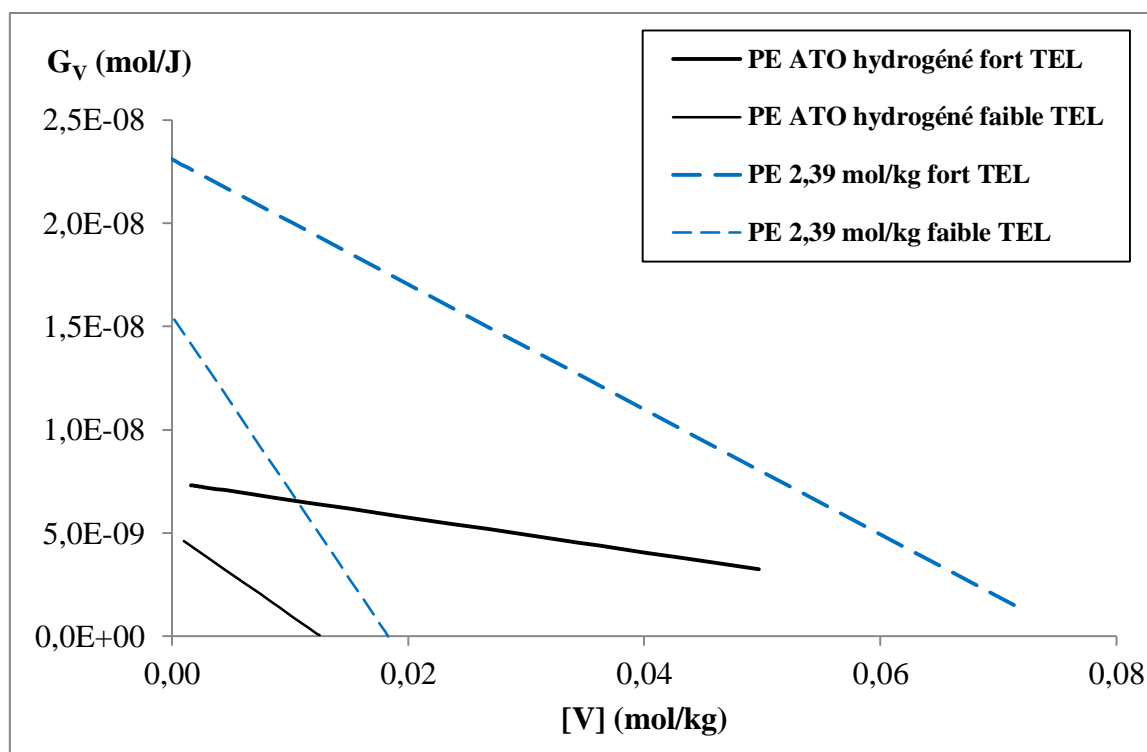


Figure IV-31 : Evolution de  $G_V$  en fonction de  $[V]$ . Effet du TEL pour un polymère de  $[TV]_0$  nulle et pour un polymère de  $[TV]_0$  élevée.

Polymère	$[V]_{sat}$ (mol/kg)	$b$ (kGy <sup>-1</sup> )	$G_V(0)$ (mol/J)
PE ATO hydrogéné	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$4,61 \cdot 10^{-9}$
	<b><math>6,69 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b><math>1,28 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>8,40 \cdot 10^{-9}</math></b>
PE 2,39 mol/kg	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$8,47 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
	<b><math>7,63 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b><math>3,03 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>2,32 \cdot 10^{-8}</math></b>

Tableau IV-10 : Effet du TEL sur les valeurs des paramètres des ajustements mathématiques des évolutions  $[V] = f(D)$  pour deux polymères de  $[TV]_0$  différentes. Valeurs en gras pour le fort TEL.

## 2. Effet de TEL sur l'émission gazeuse

### a) Rendement radiochimique initial

La Figure IV-32 montre l'évolution du rendement radiochimique initial,  $G_{H_2}(0)$ , en fonction de  $[TV]_0$  pour les deux TEL. L'augmentation du pouvoir d'arrêt semble provoquer une augmentation de toutes les valeurs de  $G_{H_2}(0)$ , quelle que soit la concentration initiale en C=C *trans*-vinylènes. Bien que le rendement radiochimique d'émission de  $H_2$  diminue d'environ 10 % lorsque la dose augmente de 100 kGy (aux faibles doses), le fait que les  $G_{H_2}(0)$  aient été déterminés à des doses différentes, sous rayonnements gamma (75 kGy) et sous ions lourds (25 kGy), n'explique pas l'écart de 30 % sur  $G_{H_2}(0)$  observé aux deux TEL lorsque  $[TV]_0 > 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ .

Les paramètres d'ajustement de  $G_{H_2}(0) = G_{H_2,D \rightarrow 0} = f([TV]_0)$  pour les forts pouvoirs d'arrêt (ions Ar et Ne) et les faibles pouvoirs d'arrêt (rayonnements gamma) sont regroupés dans le Tableau IV-11.

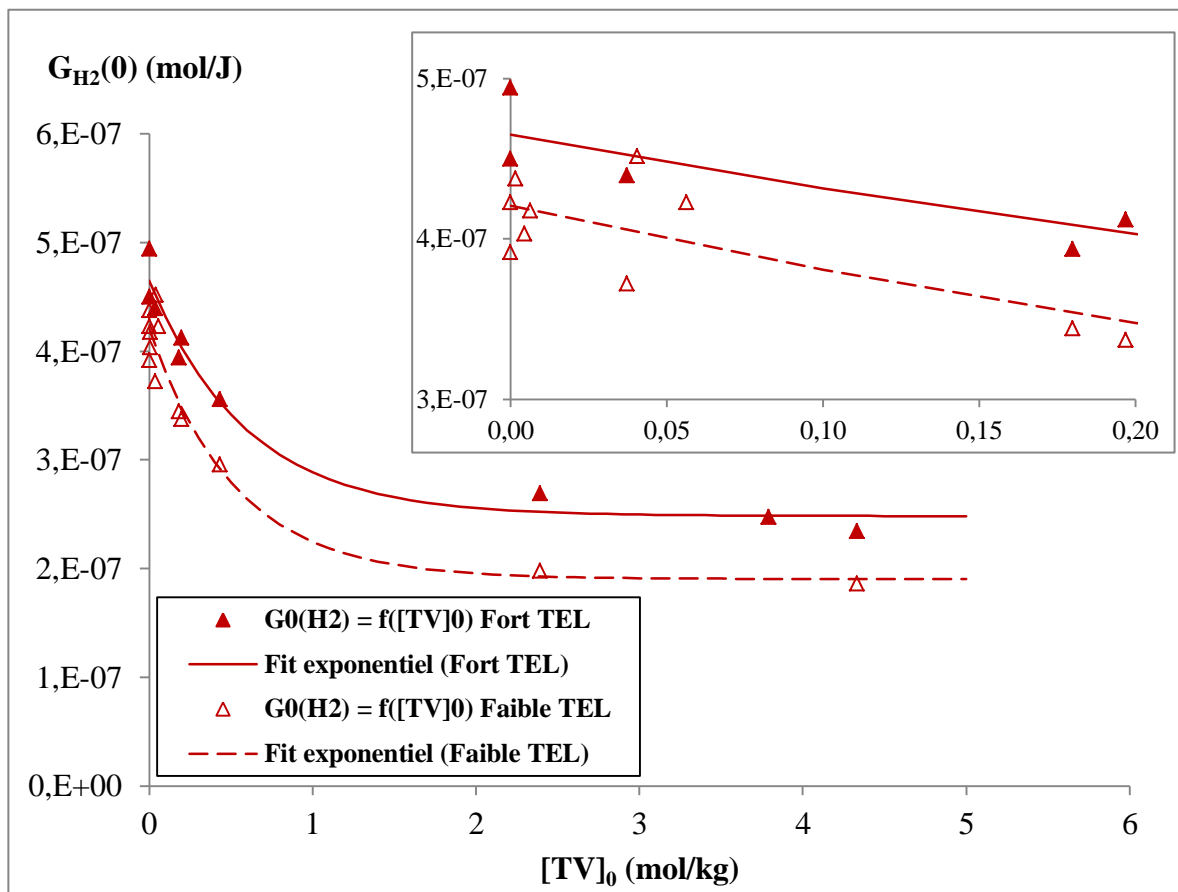


Figure IV-32 : Evolution de  $G_{H_2}(0)$  en fonction de  $[TV]_0$ . Pour les rayonnements gamma, moyennes des valeurs à 75 kGy et à 130 kGy, ajustement exponentiel d'après l'équation (IV-3) avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} = 1,90.10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Max} = 4,21.10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $\beta = 1,90 \text{ kg/mol}$ . Pour les ions, valeurs à 25 kGy, ajustement exponentiel d'après l'équation (IV-7) avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} = 2,48.10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Max} = 4,65.10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $\beta = 1,68 \text{ kg/mol}$ .

Pouvoir d'arrêt (MeV.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	$G_{H_2,D \rightarrow 0,Max}$ (mol.J <sup>-1</sup> )	$G_{H_2,D \rightarrow 0,Min}$ (mol.J <sup>-1</sup> )	$\beta$ (kg.mol <sup>-1</sup> )
2,6 ou 4 (Ions lourds)	$4,65.10^{-7}$	$2,48.10^{-7}$	1,68
$2.10^{-3}$ (Rayonnements gamma)	$4,21.10^{-7}$	$1,90.10^{-7}$	1,90

Tableau IV-11 : Effet du TEL sur l'émission de  $H_2$ . Valeurs des paramètres des ajustements mathématiques des évolutions  $G_{H_2,D \rightarrow 0} = f([TV]_0)$ .

## b) Evolution du rendement radiochimique d'émission de H<sub>2</sub> en fonction de la dose

Le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné a été irradié à des fortes doses, tant avec des électrons qu'avec des ions <sup>20</sup>Ne<sup>9+</sup>. Le graphe de la Figure IV-33 présente l'évolution  $G_{H_2} = f(D)$  pour les deux types de rayonnements ionisants, ainsi que les ajustements mathématiques correspondants (IV-4).

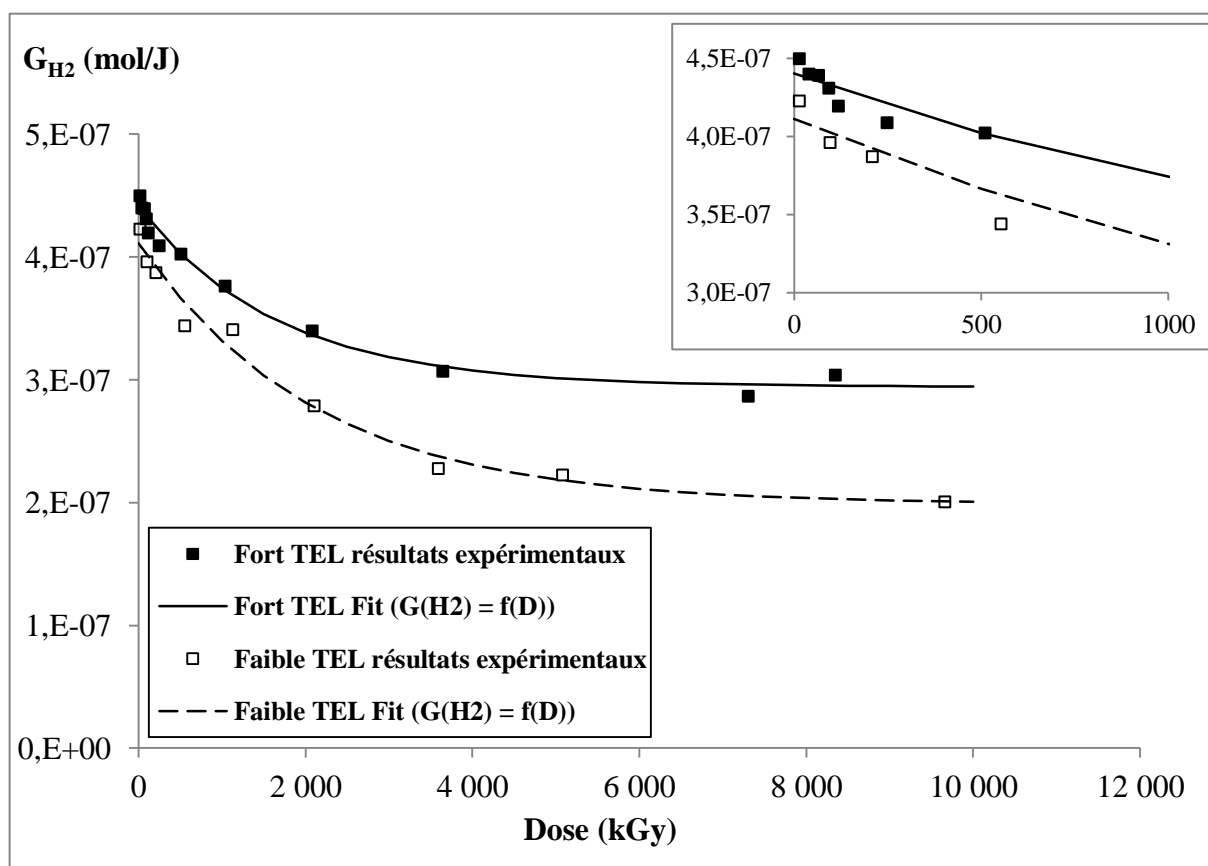


Figure IV-33 : Effet du TEL sur l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose d'irradiation pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné. Pour les ions lourds, ajustement de  $G_{H_2} = f(D)$  avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0} = 4,41.10^{-7} \text{ mol/J}$  ;  $G_{H_2,sat} = 2,94.10^{-7} \text{ mol/J}$  ;  $\alpha = 6,03.10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$  ; pour les électrons, ajustement de  $G_{H_2} = f(D)$  avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0} = 4,11.10^{-7} \text{ mol/J}$  ;  $G_{H_2,sat} = 1,99.10^{-7} \text{ mol/J}$  ;  $\alpha = 4,72.10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$ .

L'augmentation du pouvoir d'arrêt entraîne une augmentation du rendement de production d'hydrogène dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, quelle que soit la dose d'irradiation. La diminution de  $G_{H_2}$  lorsque la dose augmente est moins marquée avec les ions lourds qu'avec les électrons (Figure IV-33, Tableau IV-12). En effet, la valeur à saturation aux ions représente ~ 65 % de la valeur initiale, tandis qu'avec les électrons, la valeur à saturation représente 50 % de la valeur initiale.

Rayonnements ionisants	Pouvoir d'arrêt (MeV.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	$G_{H_2,D \rightarrow 0}$ (mol.J <sup>-1</sup> )	$G_{H_2,sat}$ (mol.J <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (kGy <sup>-1</sup> )
Ions lourds	4	$4,41.10^{-7}$	$2,94.10^{-7}$	$6,03.10^{-4}$
Electrons	$2.10^{-3}$	$4,11.10^{-7}$	$1,99.10^{-7}$	$4,72.10^{-4}$

Tableau IV-12 : Effet du pouvoir d'arrêt sur les valeurs des paramètres des ajustements mathématiques des évolutions  $G_{H_2} = f(D)$ , pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné.

### c) Effet de TEL sur la radio-stabilisation par les TV

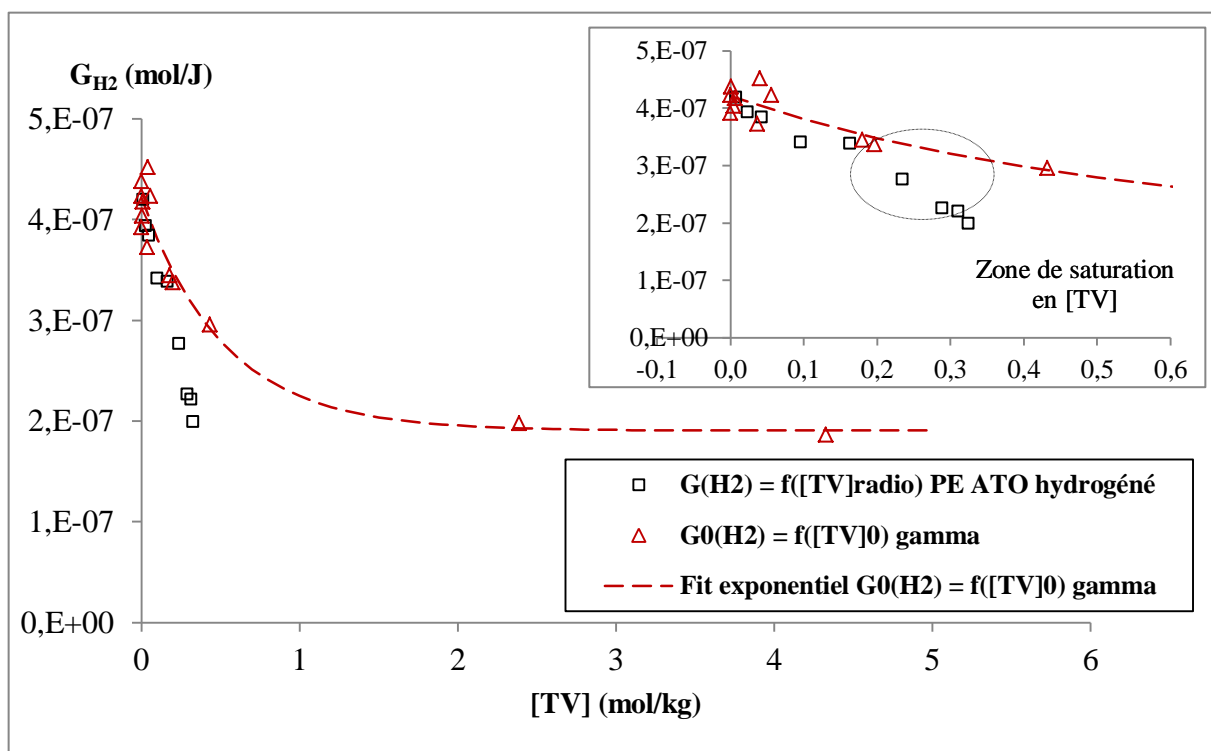


Figure IV-34 : Evolution de  $G_{H_2}$  avec  $[TV]_{radio}$  pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné.  $[TV]_{radio}$  calculée avec l'ajustement  $[TV](D) = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) * e^{-b \cdot D}$  (IV-2). Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Evolution de  $G_{H_2}(0)$  avec  $[TV]_0$  (moyenne 75 kGy et 130 kGy). Conditions d'irradiation : photons gamma, atmosphère inerte He, température ambiante. Ajustement exponentiel d'après l'équation (IV-3) avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} = 1,90.10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Max} = 4,21.10^{-7} \text{ mol/J}$ ,  $\beta = 1,9021 \text{ kg/mol}$ .

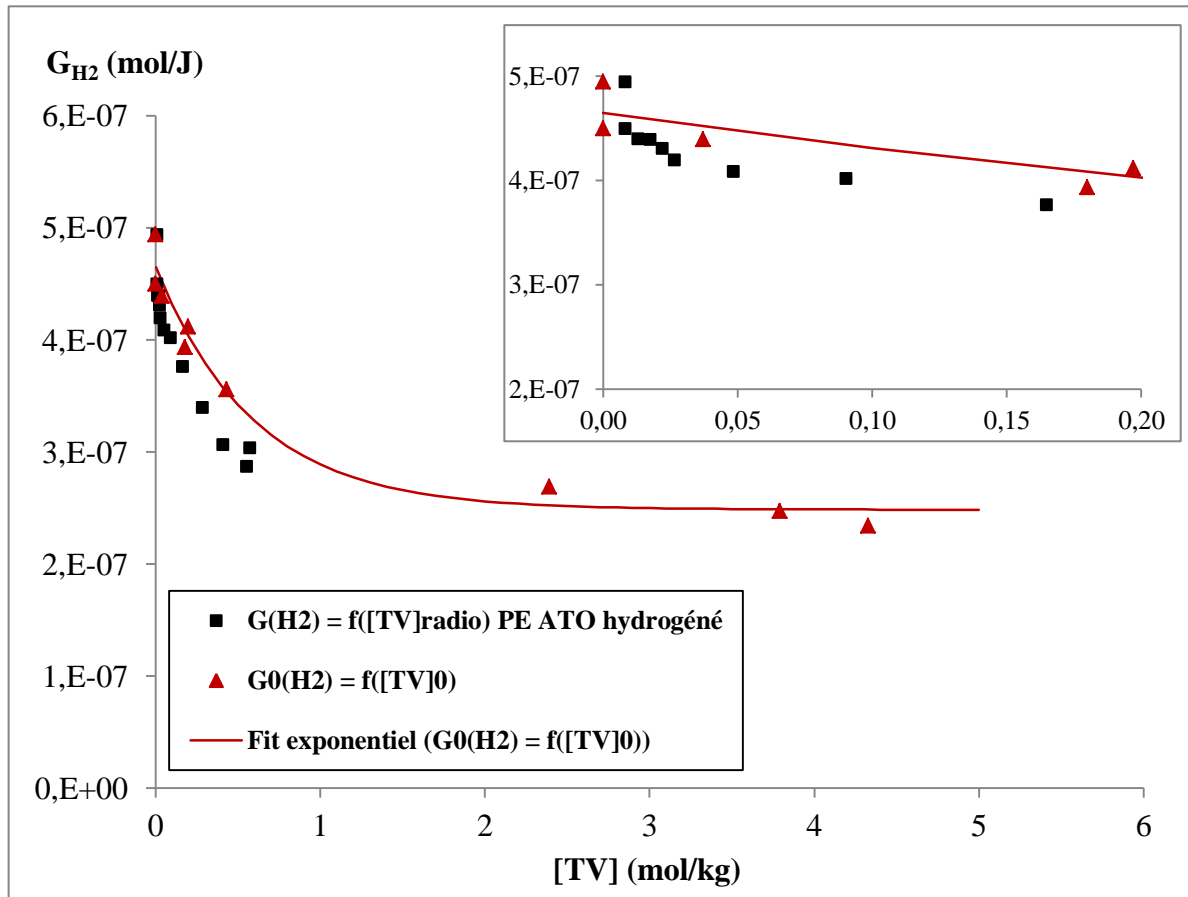


Figure IV-35 : Evolution de  $G_{H_2}$  en fonction de  $[TV]_{radio}$  pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné.  $[TV]_{radio}$  (carrés noirs), calculée avec l'ajustement  $[TV](D) = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) * e^{-b*D}$  (IV-2). Conditions d'irradiation : ions  $^{20}Ne^{9+}$  12,6 MeV/A , atmosphère inerte He, température ambiante. Evolution de  $G_{H_2}(0)$  avec  $[TV]_0$  pour les différents PEs (triangles rouges). Conditions d'irradiation : ions  $^{20}Ne^{9+}$  12,6 MeV/A ou  $^{36}Ar^{18+}$ , atmosphère inerte He, température ambiante. Ajustement exponentiel d'après l'équation (IV-3) avec  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Min} = 2,48.10^{-7} mol/J$ ,  $G_{H_2,D \rightarrow 0,Max} = 4,65.10^{-7} mol/J$ ,  $\beta = 1,6785 kg/mol$ .

La

Figure IV-34 et la Figure IV-35 présentent les comparaisons entre  $G_{H_2}(0) = f([TV]_0)$  et  $G_{H_2} = f([TV]_{radio})$ , respectivement à faible TEL et à fort TEL. Pour de faibles concentrations en TV, les évolutions se superposent pour les deux TEL. Les insaturations *trans*-vinylènes sont donc prédominantes dans la radio-stabilisation aux faibles doses. En revanche, pour des concentrations supérieures à  $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ , les deux courbes sont disjointes à faible TEL tandis que la superposition a lieu au moins jusqu'à une concentration de  $0,6 \text{ mol.kg}^{-1}$  (valeur à saturation dans le PE pur) à fort TEL. La contribution d'autres défauts radio-induits, formés dans des quantités moindres que les TV, pourrait expliquer cette divergence à faible TEL.

### 3. Effet de TEL sur les réticulations

Au vu des fluctuations, le rendement de réticulations calculé pour les irradiations avec des ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  est légèrement supérieur (+ 20 %) à celui calculé aux électrons (Figure IV-36).

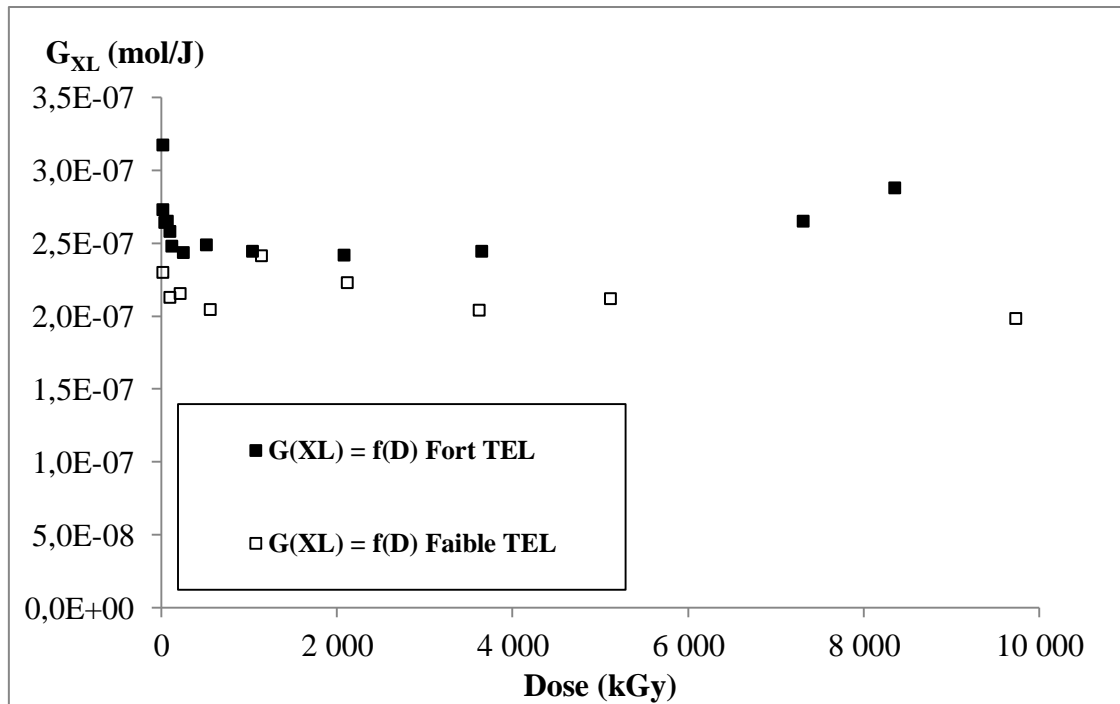


Figure IV-36 : Effet du pouvoir d'arrêt sur  $G_{XL}$ . Evolution du rendement de production de réticulations,  $G_{XL}$ , en fonction de la dose pour le PE ATO® hydrogéné. Les doses sont les doses moyennes des pas d'irradiations CIGALE. Les valeurs de  $G_{TV}$  sont calculées à partir de l'ajustement de  $[TV] = f(D)$  (doses = doses CIGALE). Les valeurs de  $G_{H_2}$  sont les valeurs expérimentales issues de l'expérience CIGALE.

#### 4. Conclusion partielle sur l'effet de TEL

Deux polymères ont été irradiés aux fortes doses avec des électrons et des ions lourds : le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, ne contenant initialement aucun groupement insaturé, et le PE 2,39 mol/kg, de concentration initiale en TV,  $[TV]_0$ , élevée. Pour ces deux PEs, le TEL a un effet significatif sur l'évolution des modifications chimiques en fonction de la dose d'irradiation. En effet, la destruction des insaturations TV est plus rapide à faible TEL. Par ailleurs, la création des vinyles est plus rapide à fort TEL et leur concentration ne sature pas sur le domaine de doses étudié (0-10 MGy).

En ce qui concerne l'émission d'hydrogène, l'effet du TEL est également visible. Bien que le rendement radiochimique initial d'hydrogène,  $G_{H_2}(0)$ , ne semble pas affecté par le TEL, l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose dépend du TEL. En effet, lorsque le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné est irradié avec des ions lourds,  $G_{H_2}$  est plus élevé, quelle que soit la dose, et sa diminution lorsque la dose augmente est moins prononcée que celle observée sous électrons.

#### IV. Comportement sous rayonnements ionisants du polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier

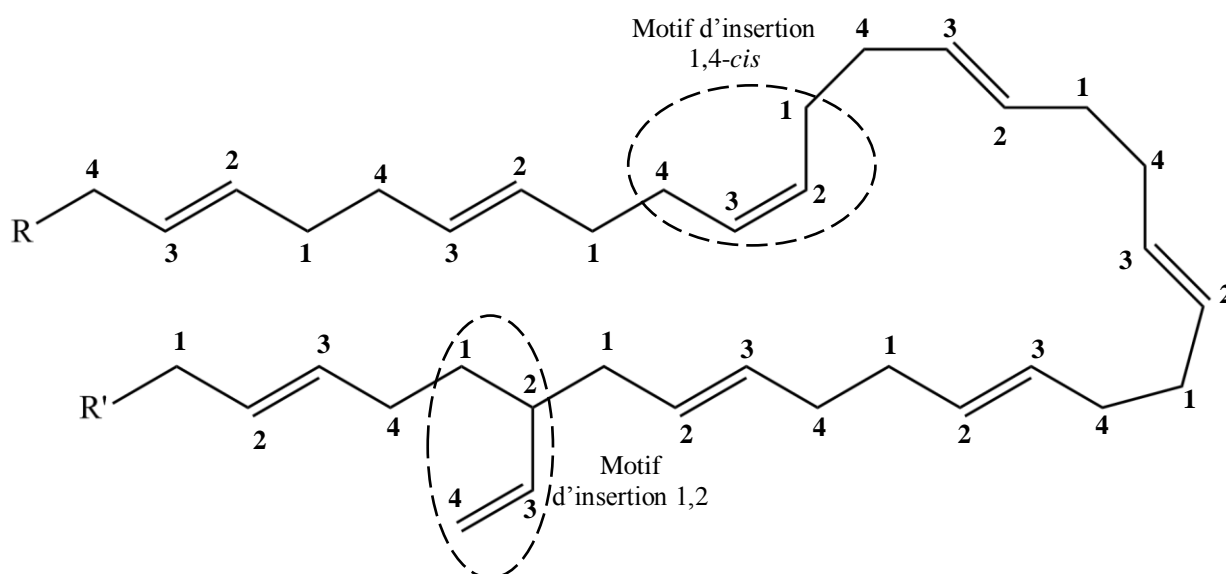


Figure IV-37 : Formule topologique du polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier.

Le polybutadiène 1,4-trans-stéréorégulier (PB) peut être décrit comme un PE dont la concentration en C=C *trans*-vinyliènes est très élevée (17,6 mol.kg<sup>-1</sup>). Il porte une insaturation



pour quatre atomes de carbone dans la chaîne macromoléculaire (Figure IV-37). Cette forte concentration en C=C de type TV est susceptible de modifier considérablement le comportement du PB sous rayonnements ionisants. C'est pourquoi les résultats des irradiations de ce matériau sont présentés dans une partie distincte.

Le polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier, ou PE 17,6 mol/kg, a été irradié aux fortes doses avec des électrons de 1 MeV. La première section de cette partie décrit l'évolution des concentrations en insaturations de type *trans*-vinylène et vinyle. La seconde section de cette partie concerne l'étude de l'émission de H<sub>2</sub>.

### 1. Suivi des insaturations radio-induites

Dans cette section, nous examinons par spectroscopie IRTF l'évolution des deux types d'insaturations cités ci-dessus. Les raies d'absorption correspondantes sont présentées sur la Figure IV-38, qui montre l'évolution du spectre du polybutadiène en fonction de la dose d'irradiation. L'absorbance de la raie à 966 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux groupements C=C *trans*-vinylènes, diminue lorsque la dose augmente. Les groupements vinyles (912 cm<sup>-1</sup>), initialement présents dans le PB, sont également détruits au cours de l'irradiation.

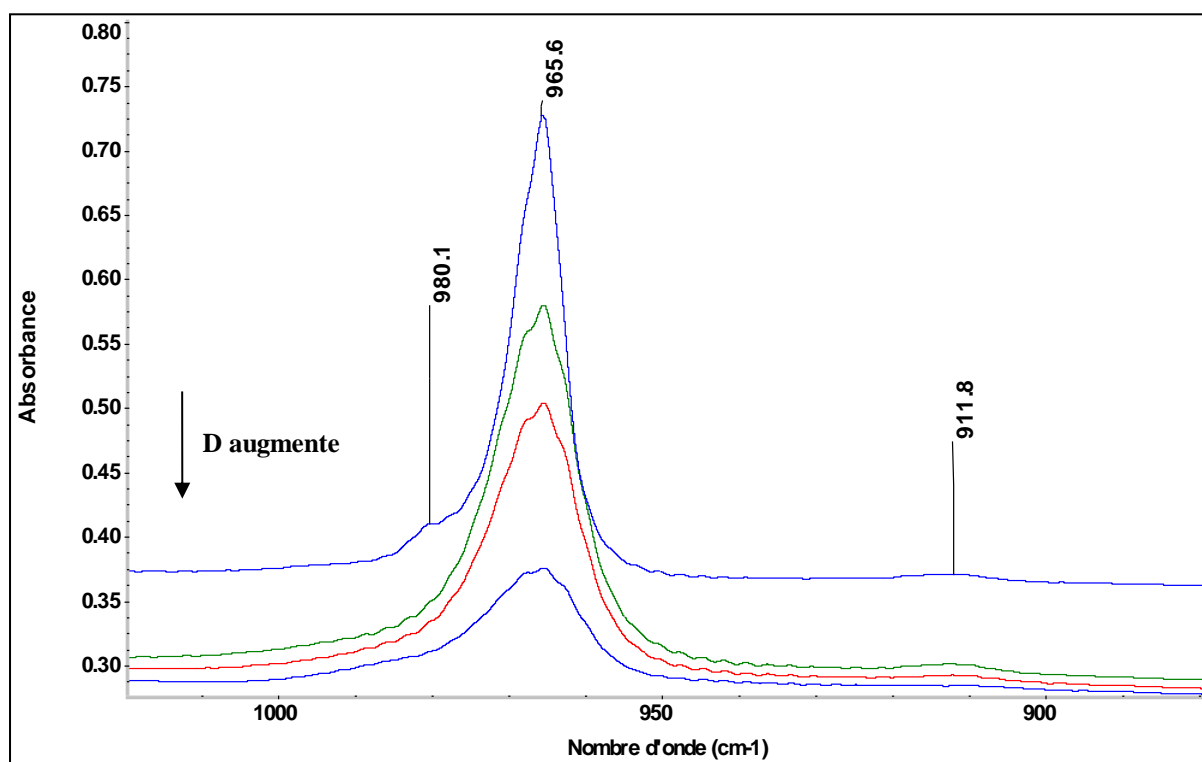


Figure IV-38 : Spectres IRTF d'un film de PE 17,6 mol/kg (PB) irradié avec des électrons. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 1 740 kGy → 3 935 kGy → 11 690 kGy.

Le polybutadiène a été irradié avec des électrons, en atmosphère inerte, à deux débits de dose différents : à  $240 \text{ Gy.s}^{-1}$  jusqu'à une dose de 525 kGy, et à  $475 \text{ Gy.s}^{-1}$  jusqu'à une dose de 11,7 MGy. Nous appellerons ces expériences respectivement 1 et 2.

#### a) Les insaturations de type trans-vinylène : TV

Le graphe de la Figure IV-39 donne l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose, dans le polybutadiène *trans*-stéréorégulier, lors des deux expériences. La concentration en TV diminue lorsque la dose augmente : les TV initialement présentes dans le polybutadiène vierge sont consommées sous irradiation.

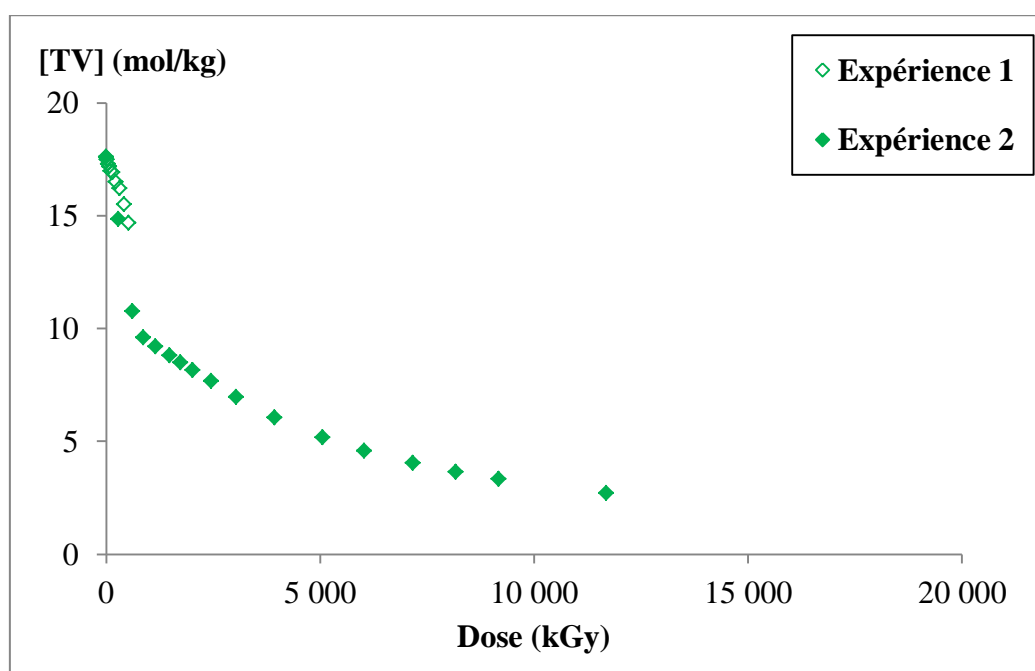


Figure IV-39 : Evolution de la concentration en  $C=C$  de type TV avec la dose d'irradiation dans le polybutadiène irradié avec des électrons. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante.

L'évolution de la concentration en  $C=C$  TV montre deux régimes (expérience 2) : un régime qui semble linéaire aux faibles doses et un régime de décroissance ralentie aux fortes doses. Nous verrons plus bas que l'ajustement des résultats avec une simple exponentielle est impossible.

Aux faibles doses d'irradiation, la diminution de la concentration est très forte. Le graphe de la Figure IV-40 montre l'ajustement mathématique linéaire, pour l'expérience 1 d'une part, et pour les premiers points de mesure de l'expérience 2 d'autre part.

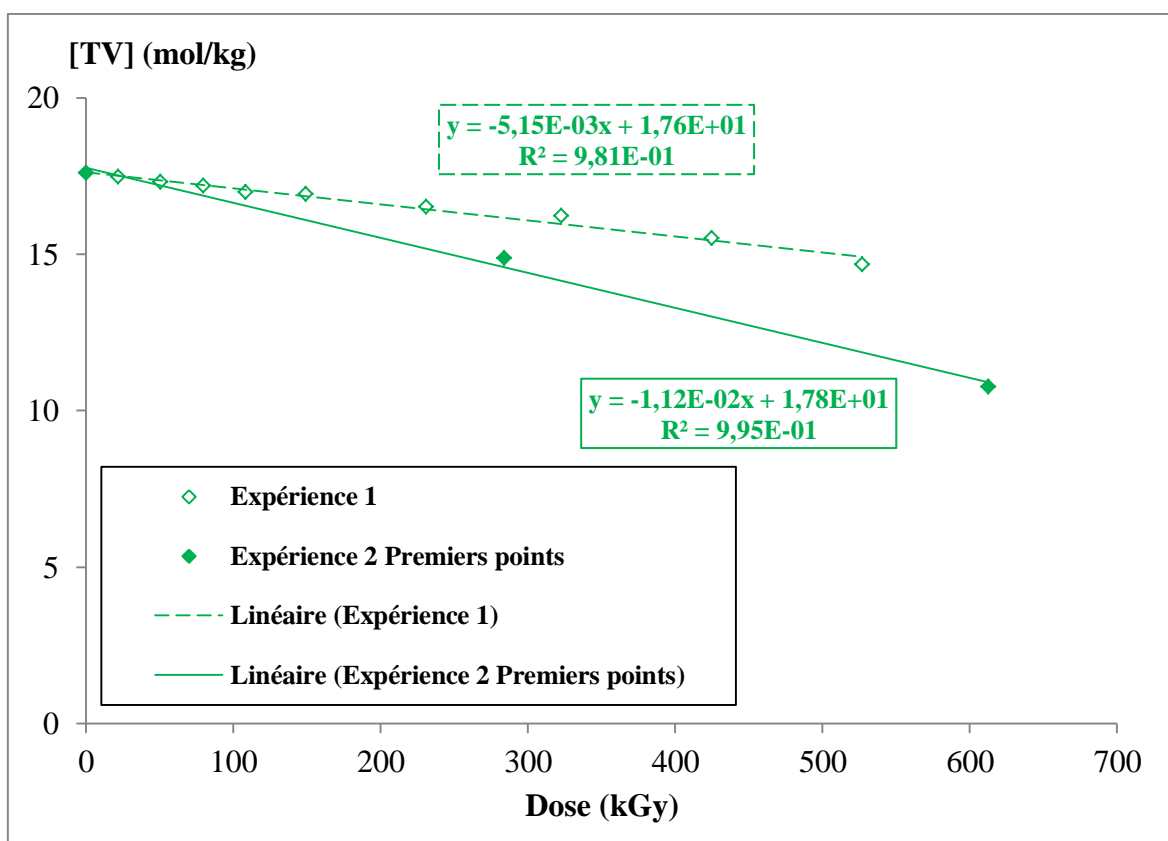


Figure IV-40 : Estimation par régression linéaire du rendement initial de destruction des TV dans le polybutadiène. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Mesures pentes pour estimation des rendements radiochimiques de destruction aux faibles doses.

D'après ce graphe, nous pouvons remarquer que le rendement initial de destruction des C=C TV est très élevé. D'une part, l'expérience 1 présente beaucoup de points aux faibles doses. D'autre part, l'expérience 2 présente des points sur un domaine de doses plus étendu. Les deux régressions linéaires fournissent alors une estimation de la valeur de  $G_{TV}(0)$  :  $5,15 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J} < G_{TV,D \rightarrow 0} < 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/J}$ . Cet ordre de grandeur signe l'existence d'une réaction en chaîne.

L'évolution de la concentration en fonction de la dose a été ajustée mathématiquement. Mais l'ajustement avec une fonction exponentielle (IV-10) simple est impossible (Figure IV-41).

$$[TV](D) = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) * e^{-b*D} \quad (\text{IV-10})$$

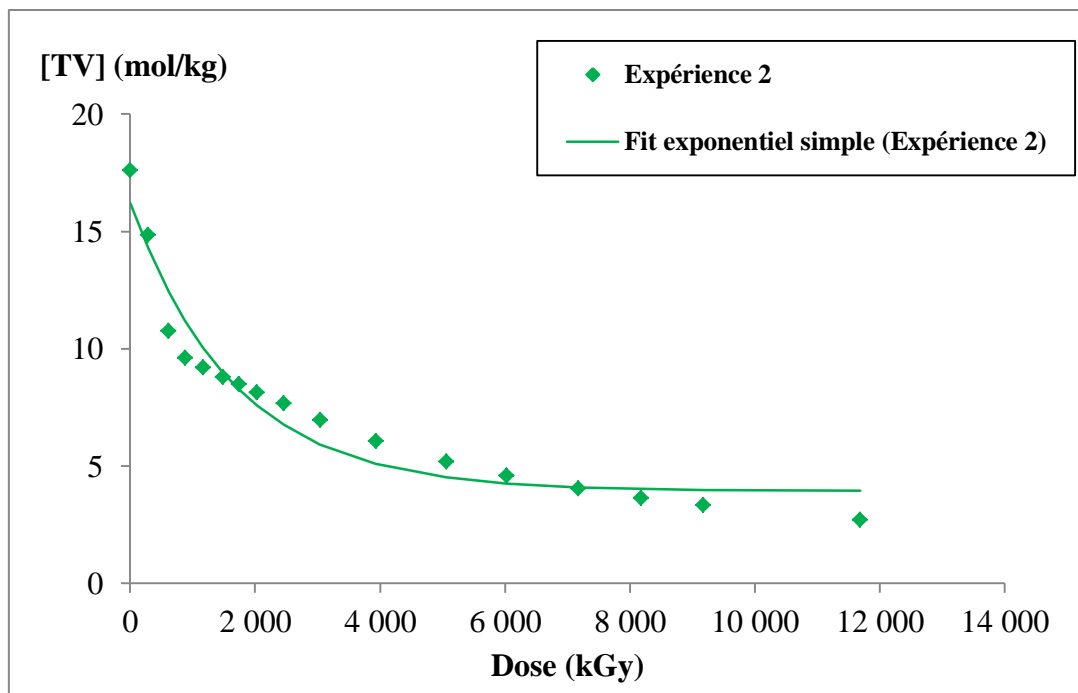


Figure IV-41 : Tentative d'ajustement mathématique de  $[TV] = f(D)$  avec une fonction exponentielle simple :  $[TV]_{sat} = 3,9 \text{ mol/kg}$  ;  $[TV]_0 = 16,2 \text{ mol/kg}$  ;  $b = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$ .

La cinétique d'évolution des C=C TV dans le polybutadiène (PB) est donc plus complexe que la somme d'une création d'ordre 0 et d'une destruction d'ordre 1. Nous essaierons dans le chapitre 5 de déterminer un mécanisme de radiolyse et donc une loi mathématique permettant d'expliquer ces résultats.

#### b) Les insaturations de type vinyle : V

Le polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier contient initialement une concentration en C=C de type vinyle égale à  $0,46 \text{ mol.kg}^{-1}$  (Figure IV-42, loi de Beer-Lambert avec  $\varepsilon' = 141 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Elle diminue lorsque la dose d'irradiation augmente et atteint une valeur à saturation correspondant au 1/5 de la valeur initiale. Le graphe de la Figure IV-43 présente les variations de  $[V]$  en fonction de la dose d'irradiation, pour les deux expériences. Pour l'expérience 2, les résultats ont été ajustés mathématiquement avec une fonction exponentielle simple.

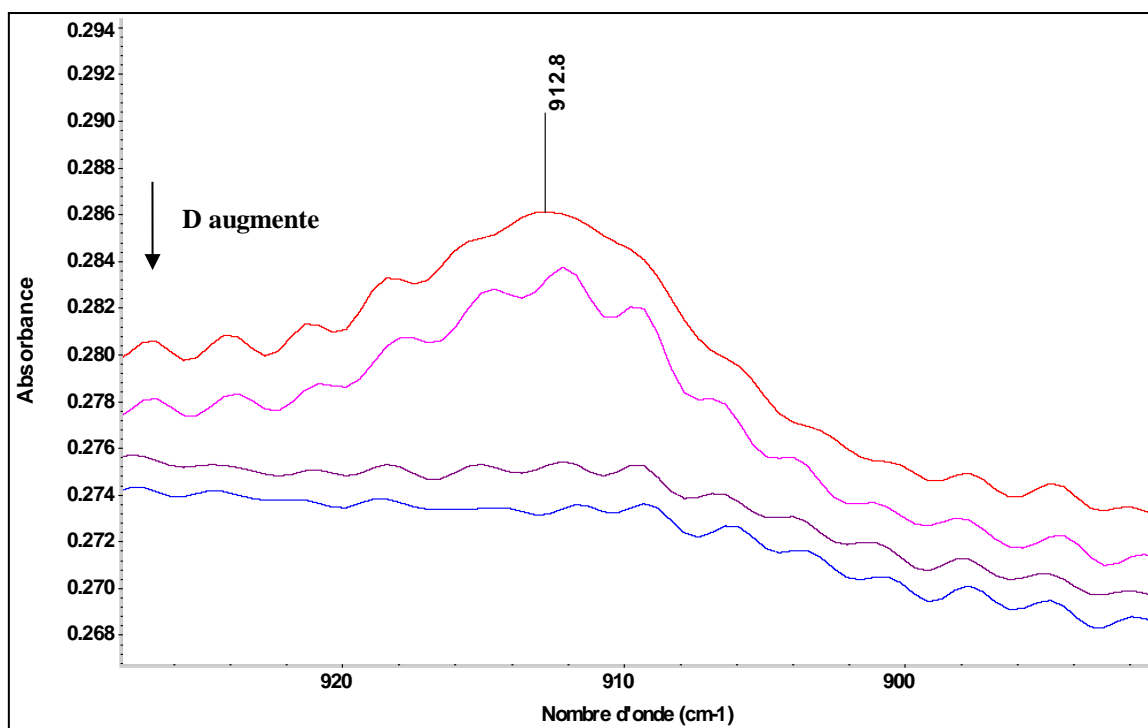


Figure IV-42 : Spectres IRTF d'un film de PE 17,6 mol/kg (PB) irradié avec des électrons. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy  $\rightarrow$  1 740 kGy  $\rightarrow$  3 935 kGy  $\rightarrow$  11 690 kGy.

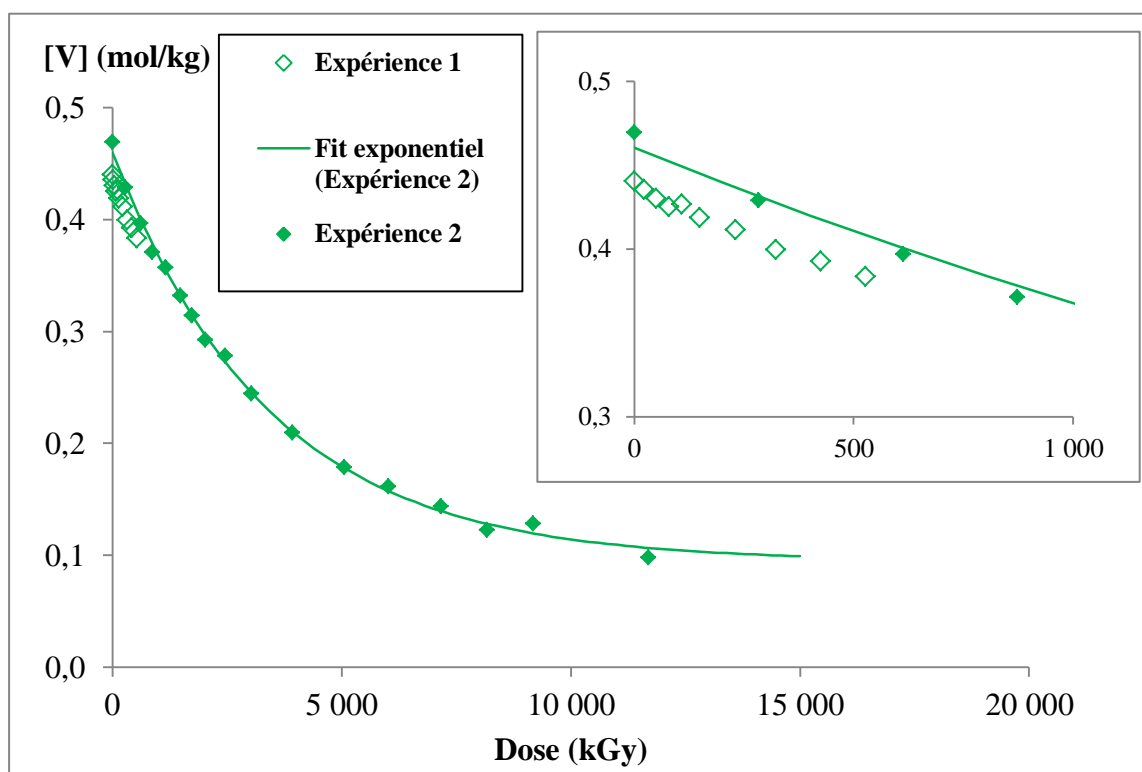


Figure IV-43 : Evolution de la concentration en vinyes  $[V]$  en fonction de la dose d'irradiation. Ajustement exponentiel pour l'expérience 2 :  $[V](D) = [V]_{sat} - ([V]_{sat} - [V]_0) * e^{-b \cdot D}$  avec les paramètres ajustés  $[V]_{sat} = 0,095 \text{ mol/kg}$  ;  $[V]_0 = 0,46 \text{ mol/kg}$  ;  $b = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$ .

Nous avons ajusté mathématiquement la courbe  $[V] = f(D)$  obtenue dans l'expérience 2 afin de déterminer, d'une part l'évolution de  $G_V$  en fonction de la dose (Figure IV-44), d'autre part l'évolution de  $G_V$  en fonction de  $[V]$  (Figure IV-45).

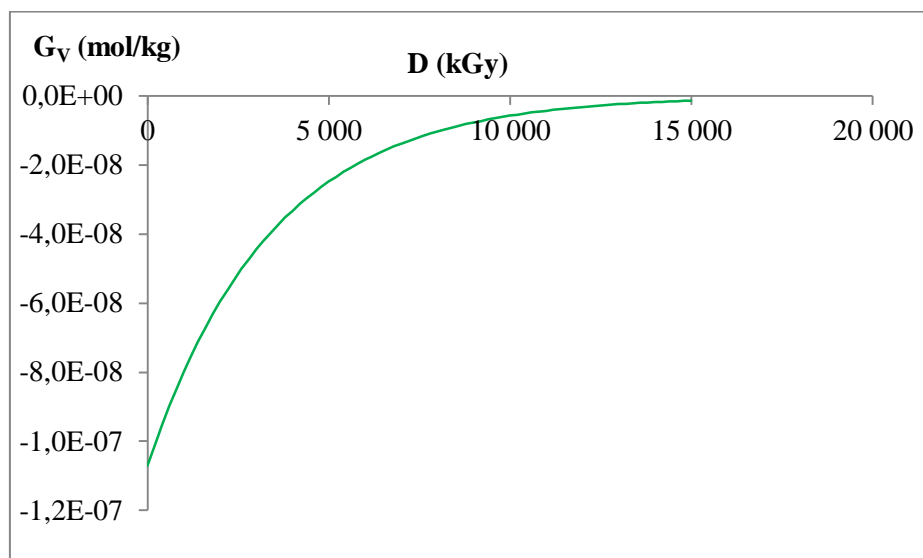


Figure IV-44 : Evolution du rendement radiochimique de vinyles en fonction de la dose dans le PB irradié avec des électrons de 1 MeV, en atmosphère inerte, à température ambiante. Les  $G_V$  sont calculés à partir de l'ajustement de  $[V]$  en fonction de la dose.

Le rendement radiochimique de vinyles est négatif et augmente : la destruction des vinyles, rapide aux faibles doses, ralentit et tend à s'annuler aux fortes doses. Le rendement initial de destruction des vinyles,  $-1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ , est 100 fois inférieur à celui des TV ( $-1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.J}^{-1}$ ) et six fois inférieur au rendement de création de l'exciton ( $6,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ).

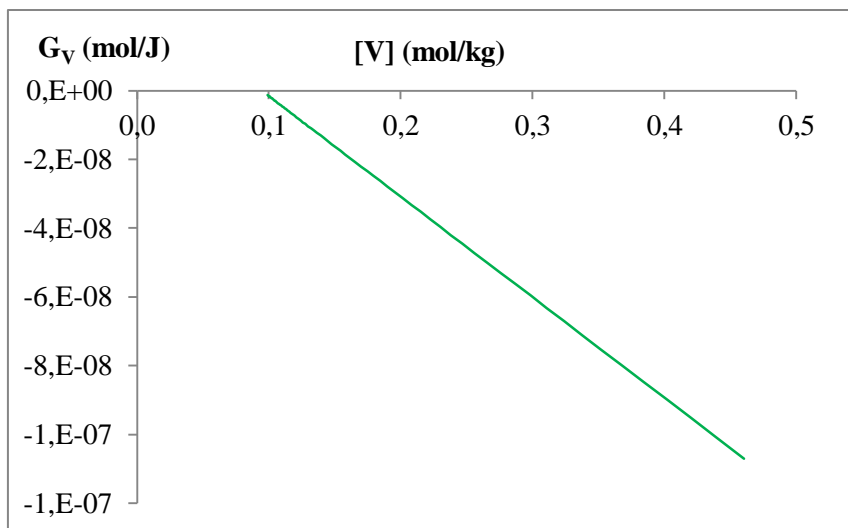


Figure IV-45 : Evolution du rendement radiochimique de destruction des C=C vinyes en fonction de la concentration en vinyes dans le PB irradié avec des électrons de 1 MeV, en atmosphère inerte, à température ambiante. Les  $G_V$  sont calculés à partir de l'ajustement de l'évolution de  $[V]$  en fonction de la dose.

## 2. Emission gazeuse

L'émission d'hydrogène par le PB irradié avec des électrons à des doses élevées a été quantifiée par spectrométrie de masse en ligne (*in situ*). La courbe représentant l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose d'irradiation est présentée dans la Figure IV-46. Malgré les variations observées dans le domaine des doses étudié, la valeur de  $G_{H_2}$  dans le polybutadiène peut être considérée constante et égale à  $4,77.10^{-8} \pm 4,59.10^{-9}$  mol/J. Cette valeur est faible devant celles obtenues dans les PEs irradiés dans les mêmes conditions. En effet,  $G_{H_2}$  dans le polybutadiène ne représente que le neuvième de  $G_{H_2}(0)$  dans le polyéthylène complètement hydrogéné.

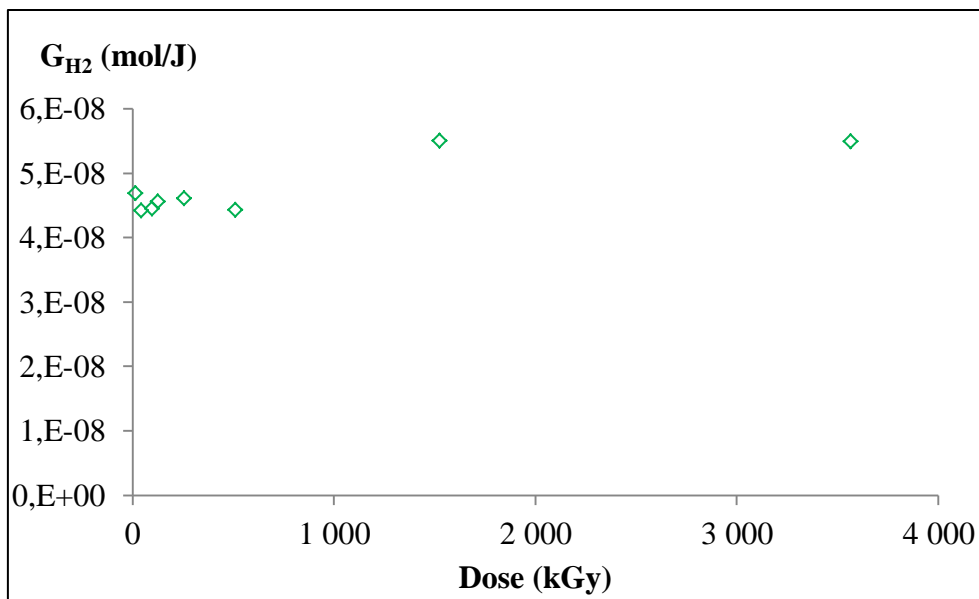


Figure IV-46 : Evolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose d'irradiation dans le PB irradié avec des électrons de 1 MeV, en atmosphère inerte, à température ambiante.

### 3. Conclusion partielle sur l'irradiation du PB

Le polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier (PB = PE 17,6 mol/kg), initialement très concentré en C=C de type TV, a un comportement sous rayonnements ionisants très différent de celui des autres PEs. Les groupements *trans*-vinylènes et vinyles, initialement présents dans ce polymère, sont détruits par l'irradiation. Quant au rendement radiochimique d'émission d'hydrogène, il est inférieur d'un ordre de grandeur au rendement initial,  $G_{H_2}(0)$ , des autres PEs.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus tant sur l'évolution des défauts créés dans la chaîne que sur l'évolution de l'émission de l'hydrogène, dans des PEs et dans le 1,4-*trans*-polybutadiène irradiés avec des électrons et/ou des ions lourds, en atmosphère inerte et à température ambiante.

Dans le polyéthylène, les insaturations *trans*-vinylènes sont créées sous irradiations et atteignent une concentration à saturation,  $[TV]_{sat,PE}$ , fonction du TEL, aux fortes doses. Pour les PEs dont le  $[TV]_0$  est inférieure à  $[TV]_{sat,PE}$ , les TV sont créées sous irradiations alors que ces dernières sont détruites lorsque  $[TV]_0$  est supérieure à  $[TV]_{sat,PE}$ . Dans les deux cas, les



valeurs absolues des  $G_{TV}$  décroissent lorsque la dose augmente et finissent par s'annuler. Lorsque  $[TV]_0$  est très élevée devant  $[TV]_{sat,PE}$ , le rendement radiochimique initial de destruction des TV,  $G_{-TV}(0)$ , est très élevé, malgré le niveau de radio-stabilisation induite par la forte concentration en TV :  $11.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour le PE 2,39 mol/kg ;  $52.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour le polybutadiène.

Nous avons par ailleurs comparé, d'une part l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la concentration en TV dans le polyéthylène pur, et d'autre part l'évolution de  $G_{H_2}(0)$  en fonction de la concentration initiale en TV dans les PEs. La radio-stabilisation du PE, mise en évidence par la diminution du rendement d'émission d'hydrogène moléculaire, semble être essentiellement due aux insaturations C=C *trans*-vinylènes. Ce résultat est valable à faible TEL (rayons gamma et électrons) et à fort TEL (ions lourds). Il est possible que la contribution des défauts minoritaires, C=C vinyles et *trans-trans*-diènes, devienne non négligeable aux fortes doses d'irradiation, *i. e.* lorsque leurs concentrations deviennent relativement élevées.

Dans le cas du polybutadiène irradié sous faisceau d'électrons, les TV initialement présentes dans le matériau sont détruites sous irradiation et la vitesse de destruction, très élevée, dépend du débit de dose. En revanche, le rendement radiochimique d'émission de  $H_2$  reste stable dans le domaine de doses étudié (0-3,5 MGy).

## Bibliographie

1. Balanzat, E., N. Betz, and S. Bouffard, *Swift heavy ion modification of polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1995. **105**(1-4): p. 46.
2. Dole, M., D.C. Milner, and T.F. Williams, *Irradiation of Polyethylene. II. Kinetics of Unsaturation Effects*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**: p. 1580-1588.
3. Ungar, G., *Radiation Effects in polyethylene and n-alkanes*. Journal of Material Science, 1981. **16**: p. 2635-2656.
4. Partridge, R.H., *Excitation Energy Transfer in Alkanes. III. Radiation Chemistry of Alkane Polymers*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2501-2510.
5. Gaté, C., *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 1997.
6. Mélot, M., *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et de molécules de cyclohexane isolées en matrice*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2003.

## V. Chapitre 5 : Discussion - modélisation

Dans le chapitre 4, nous avons montré que la contribution des insaturations de type *trans*-vinylène (TV) était prédominante dans le piégeage d'énergie lorsque le PE était irradié sous atmosphère inerte. Dans le chapitre 5, des modèles seront développés pour essayer d'expliquer ces résultats. Dans la première partie seront proposés des modèles phénoménologiques. Dans la deuxième partie, un modèle cinétique basé sur des mécanismes élémentaires de réactions chimiques sera développé.

Dans ce chapitre, seuls les résultats expérimentaux obtenus avec les électrons seront examinés et comparés aux résultats issus des modèles. En effet, nous ferons l'hypothèse d'un milieu homogène, c'est-à-dire sans fluctuation spatiale des concentrations (hypothèse d'une cinétique homogène). L'irradiation avec des électrons est la situation où l'approximation de cinétique homogène est la moins dramatique. Même pour une irradiation à faible TEL, comme celle aux électrons, l'irradiation ne conduit jamais à une distribution homogène des événements primaires (excitations-ionisations). Une fraction non négligeable est concentrée dans des « grappes ». La situation est évidemment extrêmement hétérogène dans le cas d'une irradiation aux ions. Pour la radiolyse de l'eau, la modélisation de la cinétique chimique hétérogène a été bien développée et validée par des mesures résolues dans le temps. Ce n'est pas le cas pour les polymères<sup>3</sup>. De plus, si les modèles développés sont bien adaptés à des situations de faible fluence, la modélisation à plus forte fluence (recouvrement de traces) est plus difficile<sup>4</sup>. Or beaucoup de résultats intéressants que nous avons obtenus consistent en des évolutions non linéaires en fonction de la fluence, et donc à un régime de recouvrement de traces.

---

<sup>3</sup> Si ce type de simulation est tout à fait envisageable dans un polymère, la méconnaissance ne serait-ce que de l'ordre de grandeur de certaines constantes reste un verrou. Comme nous le verrons dans la suite, dans le cas d'une cinétique homogène, la valeur de certaines constantes cinétiques n'a pas d'influence sur le résultat final, si toutefois elles sont suffisamment grandes (ou petites) les unes par rapport aux autres. Ce n'est probablement pas le cas pour une cinétique hétérogène. Il faut donc déterminer ces constantes par des expériences dynamiques (résolues dans le temps ou mesures sous flux de concentration de radicaux). Ces expériences n'ont pas, ou très peu, été faites dans les polymères.

<sup>4</sup> La simulation d'un grand nombre de traces espacées dans l'espace et dans le temps fait intervenir des échelles spatiales et temporelles très différentes et est donc numériquement extrêmement ardue. La situation consiste plutôt à « homogénéiser » à un instant donné les espèces produites par les traces individuelles. Ce n'est pas simple non plus.

## I. Modèles phénoménologiques

Tout d'abord, rappelons que les rendements radiochimiques de formation des insaturations *trans*-vinylènes, de l'hydrogène et des réticulations sont notés respectivement  $G_{TV}$ ,  $G_{H_2}$  et  $G_{XL}$ .

Nous entendrons par modèles phénoménologiques des modèles cinétiques ne faisant pas intervenir explicitement des processus primaires (excitations et radicaux). Les modèles reposent sur des hypothèses concernant la création et la destruction des groupements stables.

Rappelons que, dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, la concentration en C=C TV augmente lorsque la dose augmente, puis sature aux fortes doses. Trois modèles phénoménologiques sont alors proposés. Le premier modèle correspond à la coexistence d'une création et d'une destruction des insaturations *trans*-vinylènes. Le deuxième correspond à une création de C=C TV diminuée par la radio-stabilisation du PE dans un volume situé autour d'une C=C TV. Le dernier modèle conjugue les deux modèles précédents. Dans cette partie, nous tentons d'ajuster les évolutions expérimentales de  $G_{TV}$ ,  $G_{H_2}$  et  $G_{XL}$  en fonction de la dose avec celles prédites par les modèles phénoménologiques.

### 1. Création-destruction

Ce modèle correspond à une création d'ordre 0 et à une destruction d'ordre 1 pour le défaut de type *trans*-vinylène (II-39). C'est le modèle le plus couramment utilisé dans la littérature pour décrire l'évolution des insaturations en fonction de la dose [1, 2]. De fait, il permet d'ajuster les évolutions de  $[TV] = f(D)$  pour tous les PEs irradiés au cours de cette thèse (chapitre 4). Nous vérifierons ici si ce modèle permet également d'expliquer les évolutions de  $G_{H_2}$  et de  $G_{XL}$  pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, seul échantillon pour lequel nous avons les évolutions expérimentales de ces deux grandeurs.

$$G_{TV} = \frac{d[TV]}{dD} = a - b \cdot [TV] \quad (\text{V-1})$$

Le coefficient  $a$  correspond à la création de TV, il ne dépend pas de  $[TV]$  (ordre 0). Donc nous ne considérons aucun effet de radio-stabilisation à cause de la création des TV. Le coefficient  $b$  traduit l'efficacité de destruction (ordre 1). Il ne dit rien sur le mécanisme ni sur le devenir des TV détruites.

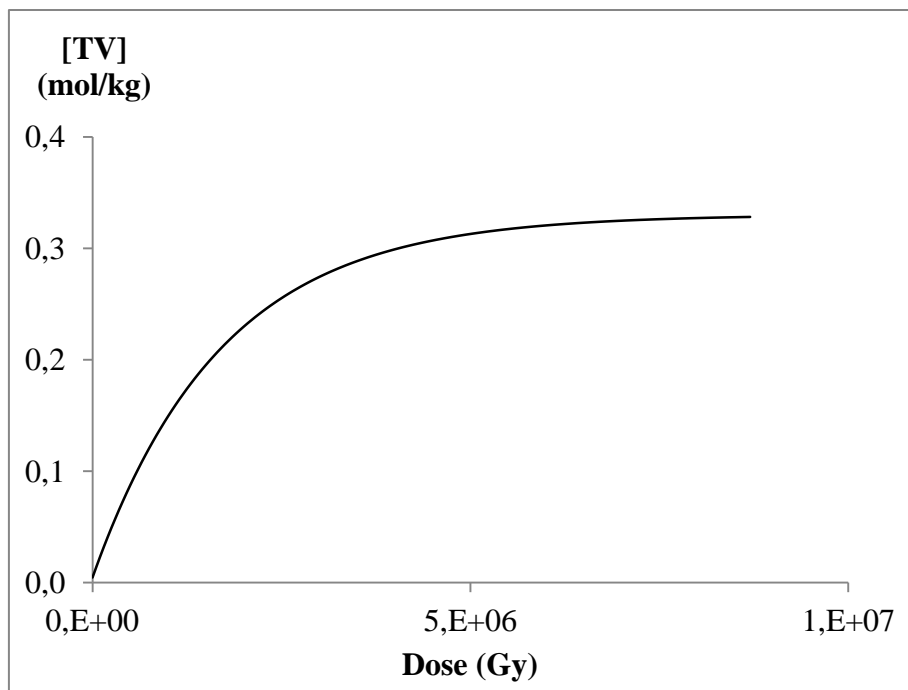


Figure V-1 : Ajustement mathématique de l'évolution de la concentration en C=C de type TV avec la dose d'irradiation,  $D$ , dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Paramètres de l'ajustement avec l'équation (IV-2) :  $[TV]_0 = 4,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $[TV]_{sat} = 0,33 \text{ mol.kg}^{-1}$ ,  $b = 5,97 \cdot 10^{-7} \text{ Gy}^{-1}$ .

Le graphe de la Figure V-1 montre l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, ajustée mathématiquement par la fonction (IV-2) solution de l'équation (II-39) (chapitre 4).

$$[TV](D) = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) \cdot e^{-b \cdot D} \quad (\text{V-2})$$

Lorsque  $[TV] < [TV]_{sat}$ ,  $G_{TV}(0)$  devient naturellement négatif. On ne peut concevoir que  $G_{TV}(0)$  soit supérieur, en valeur absolue, au rendement radiochimique des événements primaires. En effet, à moins d'envisager des réactions en chaîne, il est peu vraisemblable qu'un événement primaire puisse conduire à la destruction de plus d'une insaturation *trans*-vinylène. On peut prendre pour le rendement radiochimique des espèces primaires<sup>5</sup> deux fois la valeur de  $G_{H_2}(0)$ , soit  $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  (chapitre 4). On peut alors déterminer la concentration native seuil,  $[TV]_{seuil}$ , au-delà de laquelle le modèle proposé donnera des valeurs de  $G_{TV}(0)$  incompatibles avec une destruction sans réactions en chaîne :

<sup>5</sup> On suppose ici que le processus primaire est la rupture de la liaison C-H, conduisant à un macro-radical et à un H<sup>°</sup>, et que H<sup>°</sup> réagit systématiquement avec le polymère pour donner H<sub>2</sub>.

$[TV]_{seuil} = -(a - 2 * G_{H_2}(0))/b$ , et avec les valeurs données précédemment, on obtient  $[TV]_{seuil} = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ .

Comme il n'y a aucun mécanisme explicite de radio-stabilisation dans la description phénoménologique faite, il est nécessaire d'en postuler un pour expliquer la diminution du rendement radiochimique d'hydrogène,  $G_{H_2}$ , lorsque la dose augmente. L'hypothèse proposée est l'augmentation du volume de PE radio-stabilisé par la présence des C=C de type TV. Le rendement  $G_{H_2}$  serait alors proportionnel à la fraction de polymère non radio-stabilisée,  $f$  :

$$G_{H_2} = G_{H_2}(0) * f \quad (\text{V-3})$$

Si l'on considère que le l'insaturation radio-stabilise une zone sphérique autour d'elle, correspondant à un volume  $V$ , alors  $f$  suit une loi de Poisson en fonction de  $V$  :

$$f(V) = e^{-V.c'} \quad (\text{V-4})$$

Le volume  $V$  correspond à un nombre de segments éthylène  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  dans le PE. La concentration  $c'$  est le rapport entre la concentration  $c$  ( $\text{mol.kg}^{-1}$ ) en TV et la concentration en  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  dans le PE ( $35,64 \text{ mol.kg}^{-1}$ ). C'est une grandeur sans dimension :

$$c' = \frac{c}{[C_2H_4]} \quad (\text{V-5})$$

D'après les équations (V-3) et (V-4), le rendement radiochimique d'hydrogène est égal à :

$$G_{H_2} = G_{H_2}(0) * e^{-V.c'} \quad (\text{V-6})$$

Soit on peut obtenir  $V$  par ajustement de  $G_{H_2}(D)$ , c'est-à-dire introduire un paramètre supplémentaire libre, soit on peut relier physiquement le phénomène de radio-stabilisation à la destruction de la *trans*-vinylène. Dans ce cas, la valeur de  $V$  serait donnée par la concentration à saturation  $[TV]_{sat} = c_{sat}$  qui correspond à un polymère radio-stabilisé sur tout son volume :

$$V = \frac{[C_2H_4]}{c_{sat}} = 108 \quad (\text{V-7})$$

L'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose obtenue d'après ces données est comparée à l'ajustement mathématique des résultats expérimentaux sur la *Figure V-2*.

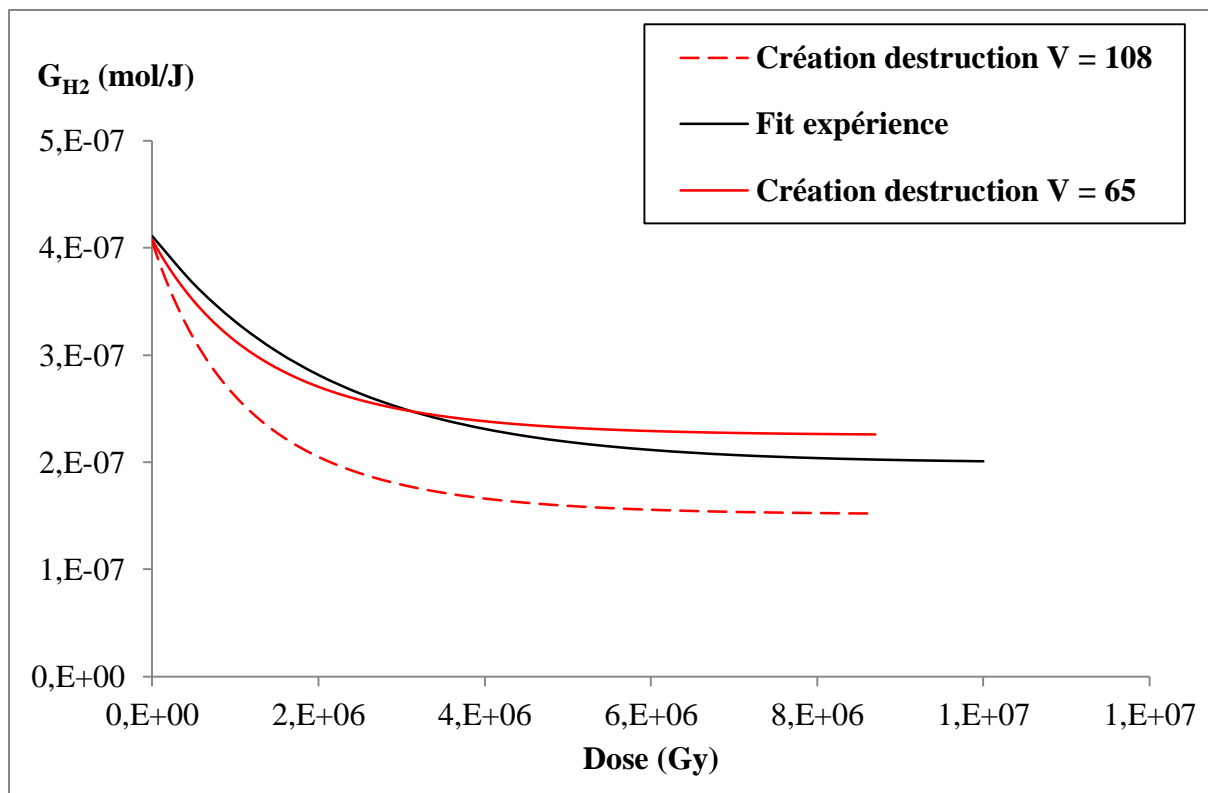


Figure V-2 : Evolution de  $G_{H_2}$  avec la dose d'irradiation  $D$ . Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. Résultats pour le PE ATO hydrogéné :  $[TV]_0 = 0 \text{ mol/kg}$ . Ajustement des résultats expérimentaux :  $G_{H_2,D \rightarrow 0} = 4,11 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$  ;  $G_{H_2,sat} = 1,99 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$  ;  $\alpha = 4,72 \cdot 10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$ . Deux évolutions prévues par le modèle : diminution trop rapide si  $V = 108$  (valeur issue de l'ajustement de  $[TV] = f(D)$ ) ; diminution plus proche des résultats expérimentaux si  $V = 65$ .

La Figure V-2 appelle deux commentaires. D'une part, l'évolution prédite est légèrement différente de celle observée expérimentalement. Ceci n'a rien d'étonnant car l'équation qui ajuste bien les données expérimentales est mathématiquement différente de celle prédite par le modèle<sup>6</sup>. D'autre part, le volume  $V$  qui ajuste au mieux les données expérimentales ( $V = 65$ ) est assez différent du volume que l'on peut estimer à partir de la concentration à saturation en *trans*-vinylènes ( $V = 108$ ). Dans ce modèle purement phénoménologique, rien n'impose que ces volumes doivent être identiques. Toutefois, nous pouvons penser que cette différence vient du fait que, si nous avons considéré que les transferts d'énergie vers les *trans*-vinylènes inhibent la création de  $H_2$  dans un volume  $V$ , nous n'avons pas considéré un schéma similaire pour la création d'insaturations. C'est ce que nous ferons dans la section suivante.

<sup>6</sup> Pour bien ajuster les données expérimentales, nous avons considéré un rendement à saturation,  $G_{H_2,sat}$ , non nul, qui n'est pas prédit par le modèle.

Enfin, dans le chapitre 4, nous avons également déterminé l'évolution du rendement radiochimique des réticulations,  $G_{XL}$ . Dans le cadre de ce premier modèle phénoménologique, il serait très artificiel de postuler une évolution quelconque pour la formation de réticulations. Nous n'analyserons pas ce défaut.

## 2. Création diminuée

On peut imaginer que la diminution de  $G_{TV}$  lorsque la dose augmente ne vient pas d'une destruction mais d'une diminution de la création elle-même au fur et à mesure que les *trans*-vinylènes sont créées. Ceci est cohérent avec un mécanisme de transfert d'énergie vers les insaturations. Dans la section précédente, nous avons considéré que ces transferts d'énergie induisaient une diminution de la création de dihydrogène. Ici, nous postulons qu'ils induisent également une diminution de la création des TV. Sans aller plus loin, il est évident que considérer une création diminuée sans considérer une destruction des TV ne correspond pas à la réalité. En effet, nous observons une diminution de  $[TV]$  lorsque la concentration native est supérieure à  $[TV]_{sat}$ . Or, sans considérer explicitement une destruction, la simple création diminuée ne peut décrire ce fait. Le rendement de création des TV ne peut être négatif, tout au plus il peut être nul. Nous analyserons néanmoins cette situation sur un plan purement pédagogique pour mieux comprendre le cas suivant où nous considérerons une création diminuée et une destruction (section I-3).

Comme nous l'avons fait pour l'hydrogène dans le paragraphe précédent, nous considérons ici un volume,  $V$ , autour duquel le polymère est complètement radio-stabilisé. La loi de Poisson régit alors l'évolution du rendement radiochimique des TV :

$$\frac{dc}{dD} = G_{TV}(c') = G_{TV}(0) * e^{-V.c'} \quad (\text{V-8})$$

La résolution de cette équation différentielle dans le cas général (Annexe 4) permet d'écrire l'évolution de  $c$  en fonction de la dose,  $D$  :

$$c(D) = \frac{[C_2H_4]}{V} * \ln \left( e^{V.c'_0} + \frac{V.D.G_{TV}(0)}{[C_2H_4]} \right) \quad (\text{V-9})$$



La concentration  $c'_0$  est le rapport  $\frac{[TV]_0}{[C_2H_4]}$ , à dose nulle. Pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné,  $c'_0 = 0 \text{ mol. kg}^{-1}$ . L'équation (V-9) devient alors :

$$c(D) = \frac{[C_2H_4]}{V} * \ln \left( 1 + \frac{V \cdot D \cdot G_0}{[C_2H_4]} \right) \quad (\text{V-10})$$

Cette fonction ne sature pas lorsque la dose tend vers l'infini. Il est donc évident, au premier examen, qu'elle ne décrit pas l'évolution de  $c = f(D)$ .

On peut raisonnablement considérer que, si les transferts d'énergie vers les TV empêchent la formation d'autres TV dans un volume,  $V$ , autour de l'insaturation, la formation de réticulations et d'hydrogène sera inhibée dans le même volume<sup>7</sup>. Les évolutions de  $G_{H_2}$  et de  $G_{XL}$  sont donc décrites par le même phénomène de radio-stabilisation par les C=C TV :

$$G_{H_2}(c) = G_{H_2}(0) * f(c) \quad (\text{V-11})$$

$$G_{XL}(c) = G_{XL}(0) * f(c) \quad (\text{V-12})$$

La Figure V-3, la Figure V-4 et la Figure V-5 montrent une étude paramétrique en faisant varier  $V$ . Aucune valeur de  $V$  ne permet de décrire à la fois les évolutions de  $c$ , de  $G_{H_2}$  et de  $G_{XL}$ . En effet, une valeur de 40 décrit bien l'évolution de  $G_{H_2}$  aux faibles doses (Figure V-3) mais ne décrit pas celles de  $c$  et de  $G_{XL}$  (Figure V-4 et Figure V-5), l'augmentation de  $V$  permet de mieux ajuster  $c$  tandis que les évolutions des deux autres grandeurs sont très éloignées des résultats expérimentaux.

---

<sup>7</sup> Considérer trois volumes différents conduit à un nombre de paramètres libres déraisonnable et ne permettrait pas de confirmer ou d'infirmer les hypothèses faites.

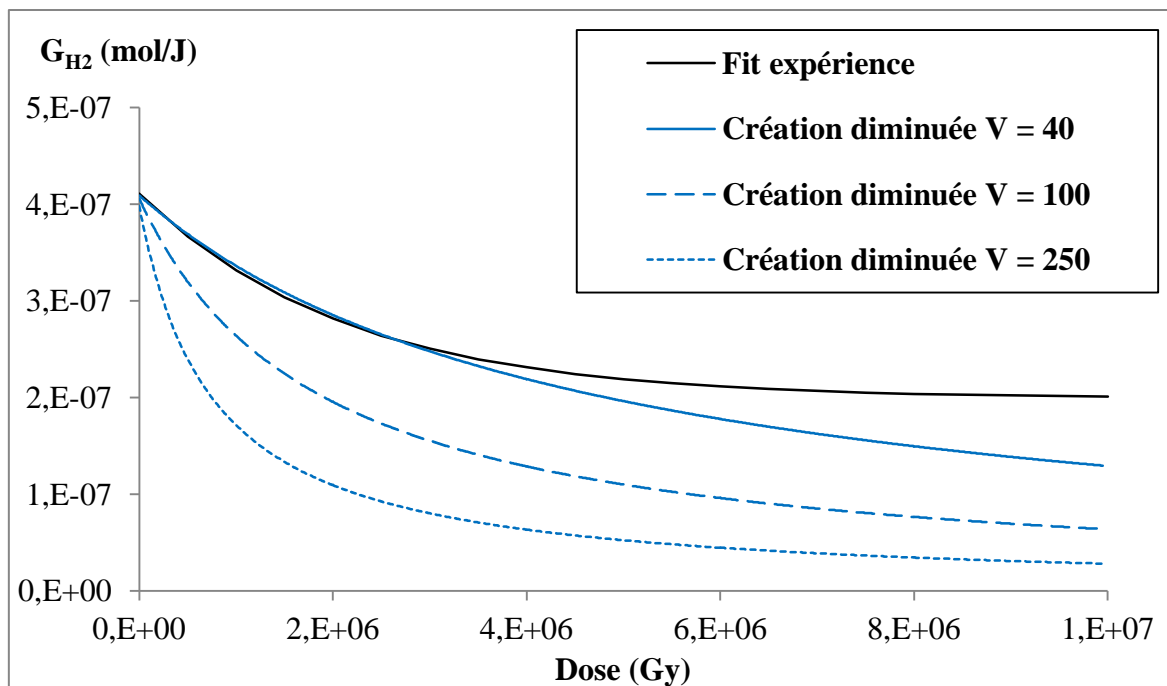


Figure V-3 : Evolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose. Résultats expérimentaux ajustés mathématiquement. Evolutions calculées dans le cas d'une création diminuée de TV pour trois volumes radio-stabilisés différents.

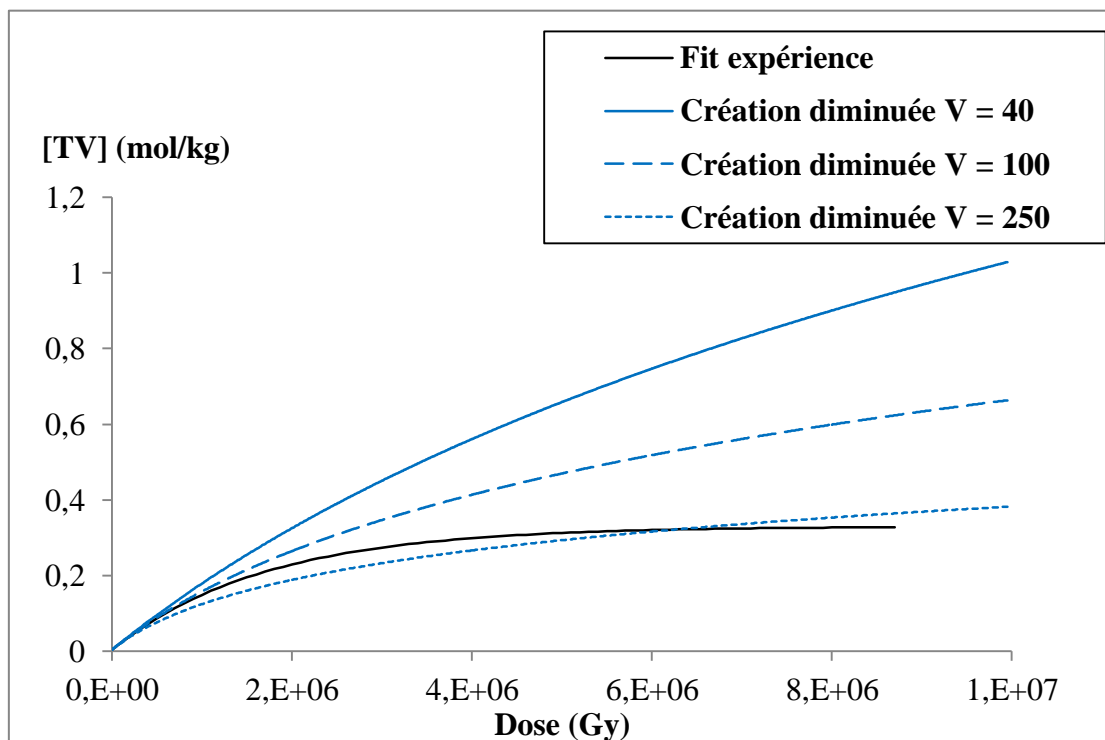


Figure V-4 : Evolution de  $c$  en fonction de la dose. Résultats expérimentaux ajustés mathématiquement. Evolutions calculées dans le cas d'une création diminuée de TV pour trois volumes radio-stabilisés différents.

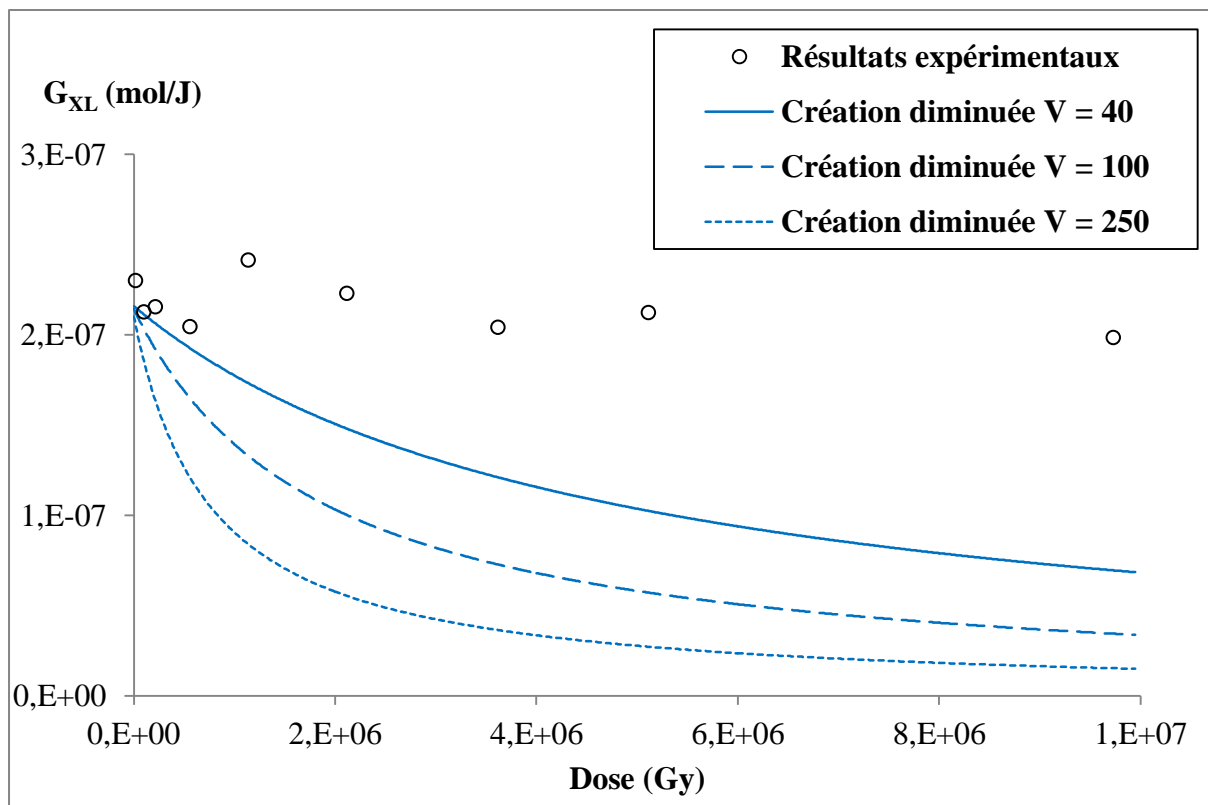


Figure V-5 : Evolution de  $G_{XL}$  en fonction de la dose. Résultats expérimentaux ajustés mathématiquement. Evolutions calculées dans le cas d'une création diminuée de TV pour trois volumes radio-stabilisés différents.

La seule radio-stabilisation d'un volume sphérique de polymère autour d'une insaturation de type *trans*-vinylène ne suffit pas à expliquer l'ensemble des résultats d'irradiation du PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné avec des électrons. Dans la section précédente, nous avons vu que la seule compétition entre la création et la destruction des C=C n'ajustait pas non plus l'ensemble des résultats. C'est pourquoi le troisième et dernier modèle phénoménologique propose une superposition des deux phénomènes précédents.

### 3. Création diminuée et destruction

Dans ce dernier modèle, nous combinons l'ensemble des ingrédients qui, à la vue de l'analyse des modèles simplifiés précédents, sont nécessaires pour décrire l'expérience. La création des TV est diminuée par la radio-stabilisation d'une fraction  $f$  du PE, et leur destruction est d'ordre 1 :

$$G_{TV} = \frac{dc}{dD} = G_{TV}(0) * f(c) - b * c \quad (\text{V-13})$$

D'après l'équation (V-6),  $f(c)$  est une exponentielle, donc il est impossible d'intégrer analytiquement l'équation différentielle (V-13). Elle est intégrée de façon numérique pour tracer les évolutions de  $c$ ,  $G_{H_2}$  et  $G_{XL}$  en fonction de la dose.

La formation d'hydrogène est diminuée par la radio-stabilisation :

$$G_{H_2}(c) = G_{H_2}(0) * f(c) \quad (\text{V-14})$$

La formation des réticulations est due à une création diminuée et à la destruction de toutes les insaturations *trans*-vinylènes :

$$G_{XL}(c) = G_{XL}(0) * f(c) + b * c \quad (\text{V-15})$$

Nous faisons ici une hypothèse mécanistique forte que nous développerons aussi dans la partie suivante sur le mécanisme de destruction des *trans*-vinylènes : nous postulons que la destruction d'une TV conduit systématiquement à la formation d'une réticulation.

Les valeurs de  $b$  et de  $V$  doivent être optimisées pour ajuster au mieux l'ensemble des résultats. Un couple de valeurs a été trouvé pour que le modèle décrive assez bien l'ensemble des résultats expérimentaux :  $b = 2,94.10^{-7} \text{ Gy}^{-1}$ , soit deux fois moins que la valeur optimisée dans le modèle de création et destruction ;  $V = 70$ . Les graphes suivants montrent les résultats expérimentaux, ainsi que les résultats des calculs issus de ce modèle, avec les valeurs des paramètres  $b$  et  $V$  ci-dessus.

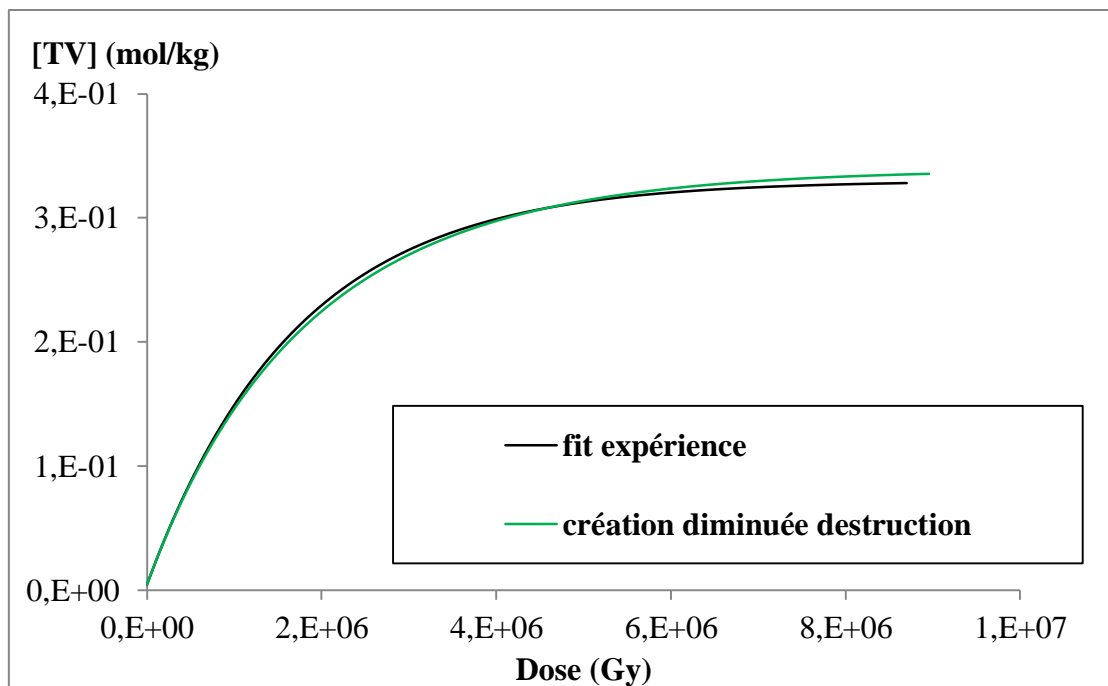


Figure V-6 : Evolution de  $c$  en fonction de la dose. Résultats expérimentaux ajustés mathématiquement. Evolution calculée dans le cas d'une création diminuée des TV ( $V = 70$ ) et d'une destruction d'ordre 1 ( $b = 2,94 \cdot 10^{-7} \text{ Gy}^{-1}$ ).

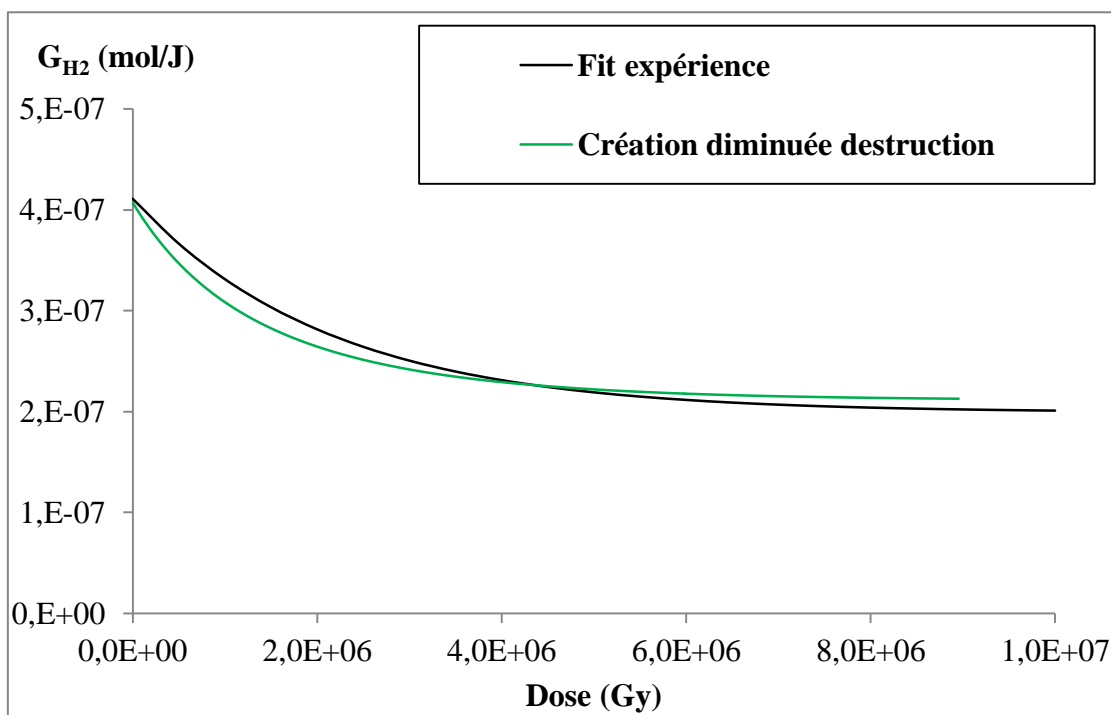


Figure V-7 : Evolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose. Résultats expérimentaux ajustés mathématiquement. Evolution calculée dans le cas d'une création diminuée des TV ( $V = 70$ ) et d'une destruction d'ordre 1 ( $b = 2,94 \cdot 10^{-7} \text{ Gy}^{-1}$ ).

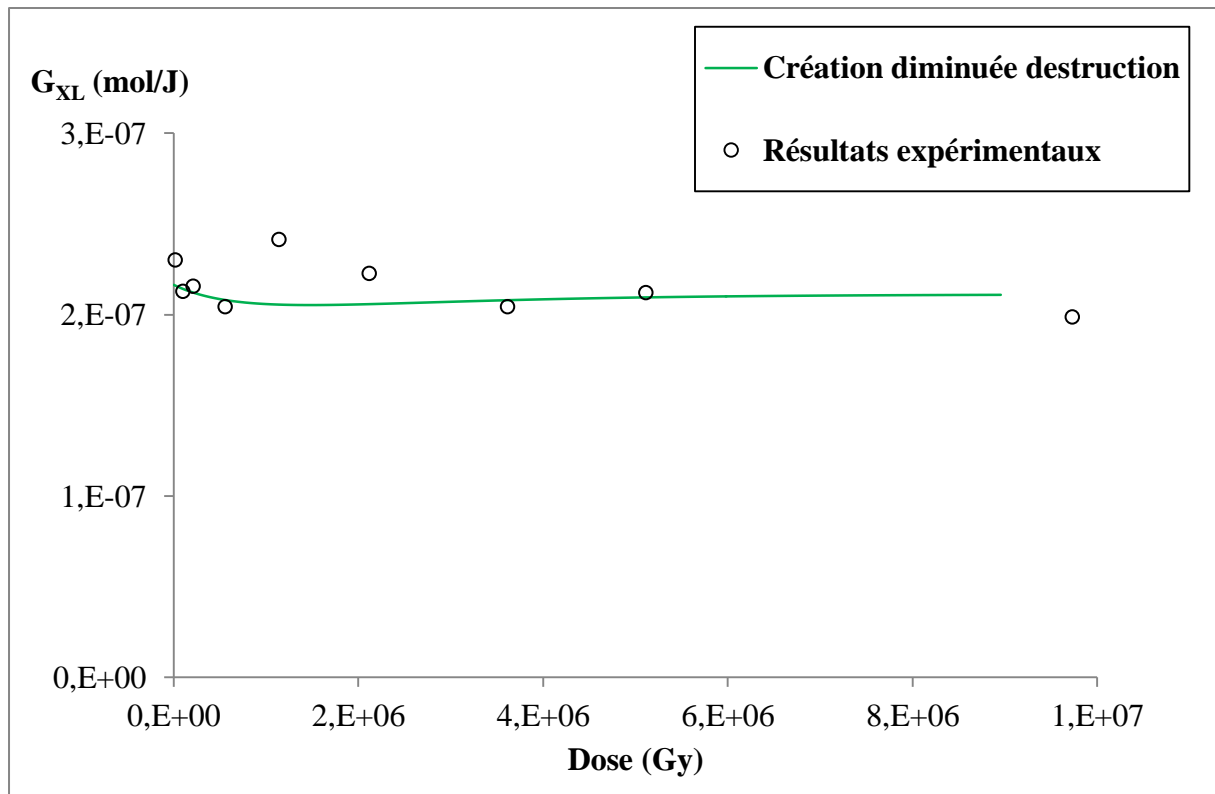


Figure V-8 : Evolution de  $G_{XL}$  en fonction de la dose. Résultats expérimentaux ajustés mathématiquement. Evolution calculée dans le cas d'une création diminuée des TV ( $V = 70$ ) et d'une destruction d'ordre 1 ( $b = 2,94 \cdot 10^{-7} \text{ Gy}^{-1}$ ).

En conclusion, un modèle phénoménologique « création-destruction » avec transfert d'énergie vers les seules insaturations *trans*-vinyliques et un même volume de radio-stabilisation pour la création d'autres TV, d'hydrogène et de réticulations, et qui enfin considère la formation d'une réticulation pour chaque TV détruite, conduit à une description très satisfaisante de l'évolution d'un PE ne contenant pas d'insaturations natives.

#### 4. Cas du PE ATO 2,39 mol/kg

Dans cette section, nous n'examinons que le modèle de création diminuée destruction. Le but est de vérifier s'il décrit également le comportement du PE 2,39 mol/kg. Les équations qui régissent les évolutions des trois observables sont les suivantes :

$$G_{TV} = \frac{dc}{dD} = G_{TV,PE \text{ pur}}(0) * e^{-V * c'} - b * c \quad (\text{V-16})$$

$$G_{H_2}(c) = G_{H_2,PE\ pur}(0) * e^{-V*c'} \quad (V-17)$$

$$G_{XL}(c) = G_{XL,PE\ pur}(0) * e^{-V*c'} + b * c \quad (V-18)$$

Bien évidemment, les valeurs des paramètres  $b$  et  $V$  sont celles déterminées pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné :  $V = 70$  et  $b = 2,94.10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$ .

D'après la Figure V-9, la diminution de  $[TV]$  prévue par ce modèle n'est pas assez marquée pour s'ajuster à l'évolution expérimentale.

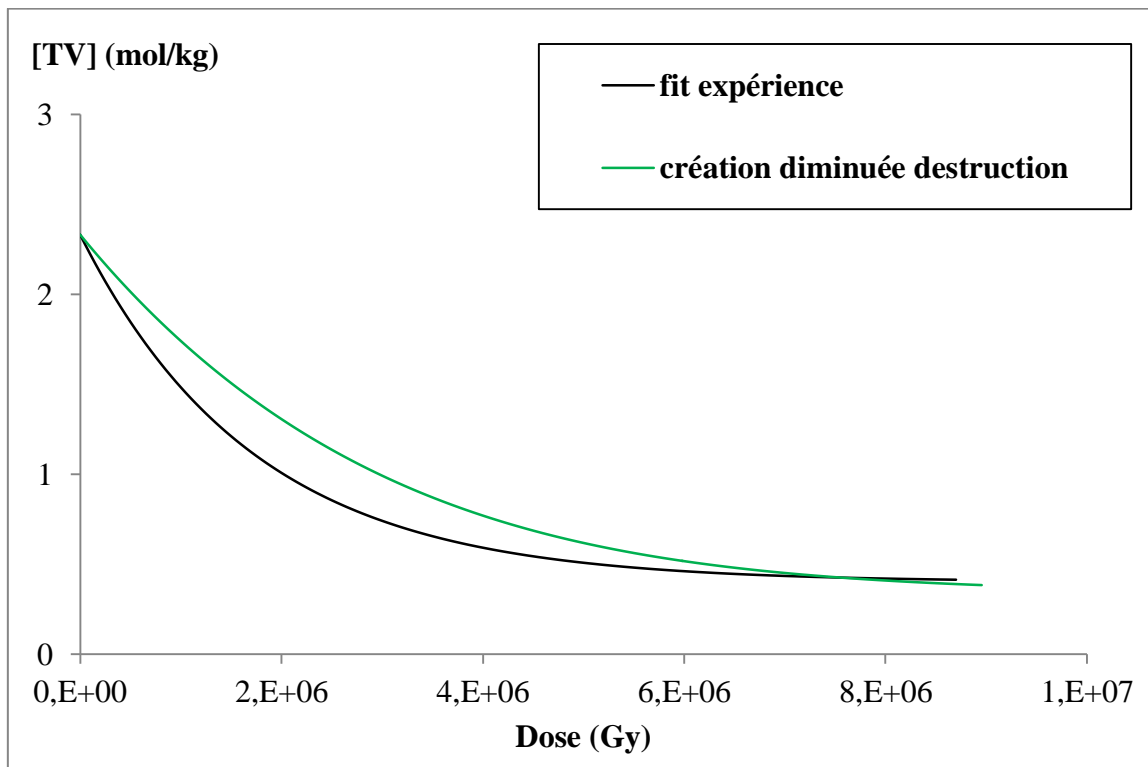


Figure V-9 : Evolutions de la concentration en insaturations trans-vinylènes dans le PE 2,39 mol/kg : ajustement des résultats expérimentaux avec la fonction exponentielle  $[TV](D) = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) * e^{-b*D}$ , avec  $[TV]_0 = 2,33 \text{ mol/kg}$  ;  $[TV]_0 = 0,40 \text{ mol/kg}$  ;  $[TV]_0 = 5,79.10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$  ; modèle de création diminuée destruction d'ordre 1 avec  $V = 70$  et  $b = 2,94.10^{-4} \text{ kGy}^{-1}$ .

L'évolution du rendement radiochimique d'émission d'hydrogène,  $G_{H_2}$ , n'a pas été mesurée. Par conséquent, l'évolution expérimentale de  $G_{XL}$  est également inconnue. Toutefois, ce modèle prévoit ces deux évolutions. Il prévoit notamment les rendements initiaux,  $G_{H_2}(0)$  et  $G_{XL}(0)$ , que nous pouvons alors comparer à ceux mesurés lors des irradiations à faibles doses avec les rayons gamma (Figure V-10).

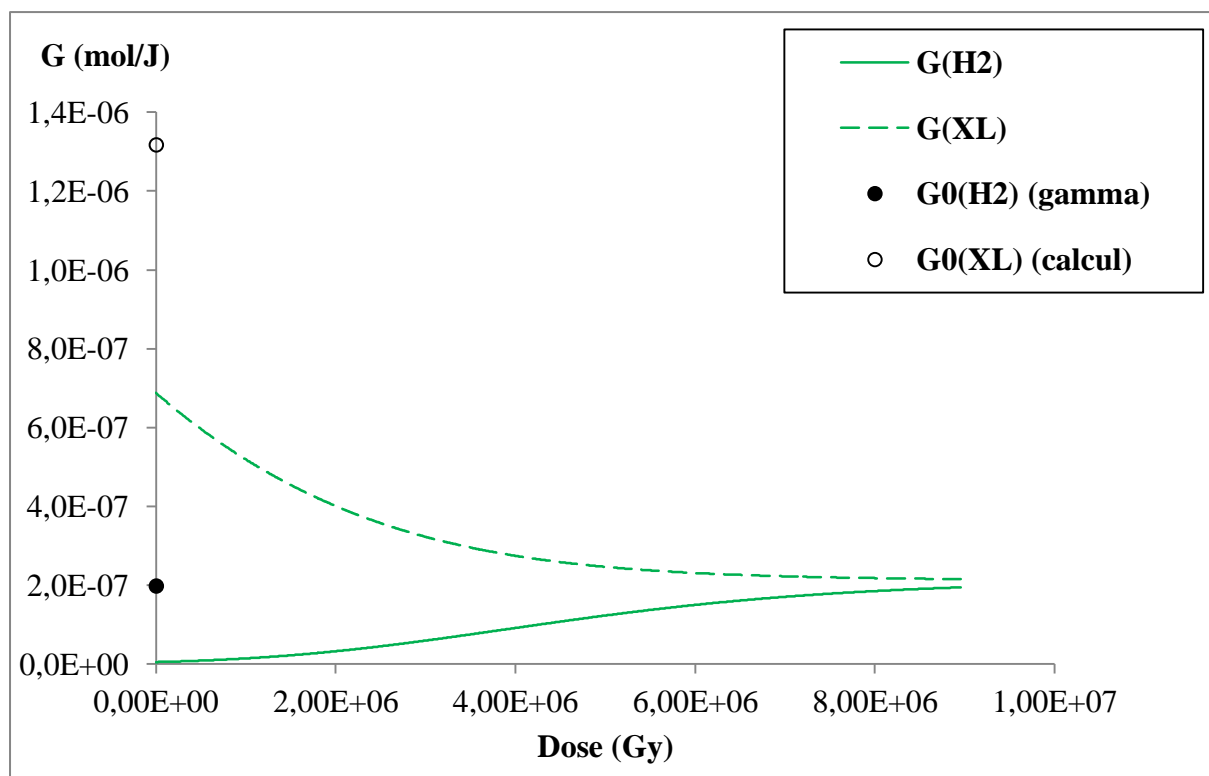


Figure V-10 : Evolutions de  $G_{H_2}$  de  $G_{XL}$  en fonction de la dose, prévues par le modèle de création diminuée destruction d'ordre 1. Valeurs initiales issues des expériences.

Les rendements radiochimiques initiaux de formation de  $H_2$  et de réticulations sont largement sous-estimés par ce modèle.

Dans ce modèle, le rendement radiochimique d'hydrogène est initialement quasiment nul car la fraction de polymère non radio-stabilisé,  $f$ , est très faible. Lorsque la dose augmente,  $G_{H_2}$  augmente car la diminution de  $c'$  induit l'augmentation de  $f$ . Le rendement radiochimique de réticulations diminue à cause du terme  $b * c$  qui diminue car  $c$  diminue.



## 5. Conclusion partielle

Dans cette partie, nous avons montré que la création-destruction des TV ou la création diminuée ne pouvaient seules décrire les résultats expérimentaux pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné : les évolutions de  $[TV]$ ,  $G_{H_2}$  et  $G_{XL}$  en fonction de la dose. La coexistence des deux phénomènes semble être plus proche de la réalité. Toutefois, ce modèle n'est plus adapté lorsque la concentration initiale en TV dans le polymère est élevée, notamment en ce qui concerne l'émission d'hydrogène et la création des réticulations. Les hypothèses liées à ce modèle seront tout de même prises en compte pour écrire le mécanisme de radiolyse du PE dans la partie suivante où un modèle cinétique est proposé pour expliquer les résultats d'irradiation avec les électrons.

## II. Modèle cinétique

Nous avons montré dans le chapitre 4 une série de résultats nouveaux sur la chimie sous rayonnements ionisants du polyéthylène, qui permettent d'envisager une comparaison instructive entre expérience et modèles. Néanmoins, il apparaît vite évident que le nombre d'observables à notre disposition, quoique significativement plus important que ce qui est disponible dans la littérature, reste toujours trop faible pour pouvoir analyser la pertinence de modèles « réalistes » où seraient intégrés la majorité des mécanismes qui, sans aucun doute, opèrent sous irradiation. Il s'agit donc pour nous de faire des simplifications ou propositions majeures, en espérant que celles-ci ne conduisent pas à dénaturer la réalité au point de perdre toute utilité. Complexifier le modèle conduit inmanquablement à une situation illusoire où le nombre de paramètres libres permet peut-être de reproduire les résultats expérimentaux, mais en aucune façon de démontrer la pertinence du modèle proposé.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'interaction des rayonnements avec les polymères engendre des excitations et des ionisations qui évoluent très rapidement et majoritairement vers la création de radicaux. Les réactions qui en découlent, et donc *in fine* la modification du polymère, sont régies par une chimie radicalaire. Dans le cadre d'une description cinétique de cette chimie radicalaire, il est usuel de définir trois étapes : initiation ou radio-amorçage, propagation et terminaison. Le modèle cinétique que nous avons décidé d'utiliser ne déroge pas à cette règle.

## 1. Présentation du modèle cinétique

Nous ne considérerons pas d'espèces chargées. C'est l'hypothèse la plus usuelle dans un milieu apolaire. Dans un tel milieu, comme dans le polyéthylène, et en l'absence de capteurs (« scavengers » en anglais), le piégeage (ou solvation) de l'électron reste peu probable. Les paires électron-trou (ou électron-cation) induites par l'irradiation sont supposées se recombiner très rapidement, probablement de façon géminée, pour donner un état excité. La dissociation de celui-ci ne donnera pas d'espèce chargée. La présence d'insaturations, natives ou créées par l'irradiation, pourrait éventuellement induire une contribution des espèces chargées. C'est donc une hypothèse un peu plus forte dans les polymères contenant une teneur élevée en insaturations.

Nous considérerons le polymère comme une phase homogène, sans distinguer les fractions amorphe et cristalline. C'est une approximation majeure. Il existe dans la littérature des indices indiquant que les rendements de certaines modifications (réticulations, *trans*-vinylènes) peuvent être différents en phase cristalline ou amorphe. Considérer deux phases ne conduit pas nécessairement à strictement doubler le nombre de paramètres. En effet, certaines constantes de réaction (celles concernant l'initiation par exemple) ne sont probablement pas (ou peu) dépendantes de la cristallinité. Néanmoins, considérer deux phases augmente considérablement le nombre de paramètres libres sans que l'expérience apporte des contraintes supplémentaires. Pour que l'expérience apporte ces contraintes supplémentaires, deux approches sont possibles : 1) obtenir et irradier des échantillons de cristallinités différentes, toutes choses égales par ailleurs<sup>8</sup> ; 2) enregistrer les spectres infrarouge à basse température. En effet, C. Gaté [3] a montré que dans ce cas, et dans une certaine mesure, la forme des raies des défauts (*trans*-vinylènes par exemple) était différente selon que ce défaut était situé dans un environnement cristallin ou amorphe. Ce sont des approches extrêmement lourdes, dont le succès n'est pas garanti et qui vont bien au-delà des objectifs de ce travail.

Nous considérerons que l'introduction d'insaturations natives ne modifie pas le polymère au point de modifier les vitesses de réactions entre espèces. De même, nous considérerons que, à la création des défauts près, le polymère reste « le même » au cours de son irradiation. Or ce n'est probablement pas le cas, surtout quand la concentration native en *trans*-vinylènes est forte ou que la dose est élevée. Dans ce dernier cas, le matériau irradié sera très réticulé et on peut concevoir que cela affecte la mobilité des espèces, et donc probablement aussi les

---

<sup>8</sup> La situation réelle est extrêmement complexe. Par exemple, dans les échantillons contenant des insaturations natives, nous ne savons pas si celles-ci sont également distribuées dans les deux phases.

vitesses de réaction entre espèces. Considérer un tel scénario impliquerait de faire varier certaines constantes de réaction en fonction, par exemple, du degré de réticulation et/ou de la teneur en insaturations. Nous n'avons, hélas, aucun élément à disposition pour le faire, et donc toute tentative serait entachée d'une part inacceptable d'arbitraire. C'est certainement un point faible de toute modélisation.

Nos expériences donnent accès à l'évolution en fonction de la dose de trois espèces stables : l'hydrogène, les *trans*-vinylènes et les vinyles. Moyennant des hypothèses, nous avons aussi accès à l'évolution du rendement radiochimique des réticulations. La formation de vinyles est très minoritaire. Leur concentration reste toujours inférieure à  $0,01 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Nous ne considérerons pas cette espèce dans le mécanisme. Outre le polymère, nous considérerons donc trois espèces stables : le dihydrogène, les *trans*-vinylènes et les réticulations<sup>9</sup>.

Nous considérerons deux espèces instables : les états excités et les radicaux alkyles. La troisième espèce réactive que nous aurions pu considérer est le radical allyle, qui lui est stable à température ambiante [4]<sup>10</sup>.

En résumé, les espèces que nous avons considérées et les notations adoptées par la suite sont :

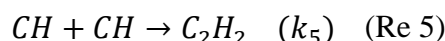
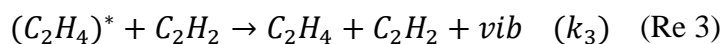
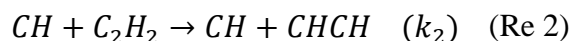
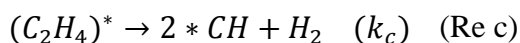
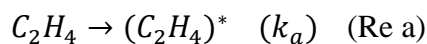
- Le polymère  $C_2H_4$  ;
- L'espèce excitée  $(C_2H_4)^*$  ;
- Les radicaux alkyles  $CH$  ;
- L'hydrogène moléculaire  $H_2$  ;
- Les doubles liaisons *trans*-vinylènes  $C_2H_2$  ;
- Les réticulations  $CHCH$  ;

Les mécanismes élémentaires considérés dans ce modèle sont les suivants. Le mécanisme caractérisé par  $k_c$  n'est pas strictement élémentaire : il remplace trois étapes qui sont écrites plus bas.

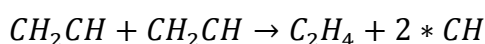
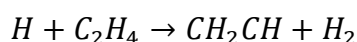
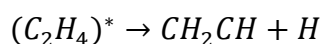
---

<sup>9</sup> La formation de *trans-trans*-diènes est clairement visible dans nos spectres. Sa quantification est délicate et suppose des déconvolutions soignées. Analyser sa formation était hors de portée dans le temps imparti à cette thèse. Sa mesure et sa prise en compte dans un modèle cinétique restent des perspectives de ce travail.

<sup>10</sup> Considérer le radical allyle pourrait être un prolongement de ce travail. En effet, il est vraisemblable que la raie à  $940 \text{ cm}^{-1}$  observée dans les spectres des PEs irradiés soit induite par le radical allyle. Néanmoins, d'une part si cette attribution est crédible, elle reste spéculative, et d'autre part le coefficient d'extinction molaire de cette vibration n'est pas connu. Bien sûr, des expériences de RPE pourraient être envisagées, mais elles sont extrêmement lourdes.



Les trois étapes élémentaires équivalentes à la réaction (Re c) sont :



Le schéma est donc basé sur une initiation unique (Re a) donnant un état excité. La réaction (Re c), ou plus précisément l'ensemble des réactions (Re c), reprend le schéma le plus accepté de la formation d'hydrogène : dissociation de l'état excité donnant lieu à la rupture d'une liaison C-H et à la formation d'un macro-radical alkyle et d'un radical H°. Ce dernier réagit extrêmement rapidement pour donner un second radical alkyle et une molécule de dihydrogène H<sub>2</sub>.

Le choix du mécanisme de destruction des *trans*-vinylènes n'a rien d'évident. Plusieurs possibilités peuvent être considérées<sup>11</sup>. La réaction (Re 2) est une réaction de propagation conduisant à la destruction d'une *trans*-vinylène et à la formation d'une réticulation. Cette réaction en chaîne permet d'obtenir des rendements de destruction supérieurs à celui de la formation des espèces primaires et peut, d'une certaine manière, être validée par la confrontation avec les rendements de réticulations estimés expérimentalement.

La réaction (Re 3) est un transfert d'énergie, dit « éponge à énergie » (« energy spounge »). Les réactions (Re 4) et (Re 5) sont classiques et correspondent à l'étape de terminaison bimoléculaire (ordre 2).

---

<sup>11</sup> Pourraient être envisagées la réaction avec un radical alkyle donnant un radical allyle, ou la réaction avec une excitation donnant deux radicaux alkyles (transfert d'énergie dissociatif).

## 2. Equations différentielles

### a) Etat excité

La vitesse d'apparition de l'état excité  $(C_2H_4)^*$  s'écrit :

$$\frac{d[(C_2H_4)^*]}{dt} = k_a * [C_2H_4] - k_c * [(C_2H_4)^*] - k_3 * [(C_2H_4)^*] * [C_2H_2] \quad (V-19)$$

En faisant l'approximation des états quasi-stationnaires sur l'état excité (hypothèse vérifiée en Annexe 5) :

$$\frac{d[(C_2H_4)^*]}{dt} = 0 \quad (V-20)$$

D'après les équations (V-19) et (V-20), la concentration en espèces excitées à l'état quasi-stationnaire s'écrit :

$$[(C_2H_4)^*]_{AEQS} = \frac{k_a * [C_2H_4]}{k_c * (1 + R_1 * x)} \quad (V-21)$$

Dans l'équation (V-21), les grandeurs  $R_1$  et  $x$  sont définies par :

$$R_1 = \frac{k_3 * [C_2H_4]}{k_c} \quad (V-22)$$

$$x = \frac{[C_2H_2]}{[C_2H_4]} \quad (V-23)$$

### b) Hydrogène

L'évolution de la production d'hydrogène est donnée par :

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_c * [(C_2H_4)^*] \approx k_c * [(C_2H_4)^*]_{AEQS} \quad (V-24)$$

D'où, d'après l'équation (V-21) :

$$\frac{d[H_2]}{dt} \approx \frac{k_a * [C_2H_4]}{1 + R_1 * x} \quad (V-25)$$

D'après les conditions initiales pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, c'est-à-dire sachant que  $x_0 = x(0) = 0$ , il est possible de déterminer la valeur de  $k_a$  :

$$G_{H_2}(0) = \frac{d[H_2]}{dD}_0 = \frac{1}{\dot{D}} * \frac{d[H_2]}{dt}_0 \approx \frac{k_a * [C_2H_4]_0}{\dot{D}} \quad (\text{V-26})$$

En isolant  $k_a$  :

$$k_a = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{[C_2H_4]_0} \quad (\text{V-27})$$

Remarquons que  $k_a$  dépend du débit de dose  $\dot{D}$ . Nous verrons plus loin que d'autres constantes dépendent du débit de dose.

### c) Radical alkyle

Les radicaux alkyles  $CH$  évoluent selon l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[CH]}{dt} = 2 * k_c * [(C_2H_4)^*] - 2 * (k_4 + k_5) * [CH]^2 \quad (\text{V-28})$$

En faisant l'hypothèse que l'état quasi-stationnaire des excitons s'établit plus rapidement que celui des radicaux alkyles, et que ces derniers atteignent un état quasi-stationnaire vis-à-vis des *trans*-vinylènes et des réticulations (Annexe 5), nous pouvons écrire :

$$\frac{d[CH]}{dt} = 0 \quad (\text{V-29})$$

Et :

$$[(C_2H_4)^*] = [(C_2H_4)^*]_{AEQS} \quad (\text{V-30})$$

D'où, d'après l'équation (V-28) :

$$[CH]_{AEQS}^2 = \frac{k_c * [(C_2H_4)^*]_{AEQS}}{k_4 + k_5} \quad (\text{V-31})$$

En utilisant les équations (V-21) et (V-27) :

$$[CH]_{AEQS}^2 = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D} * y}{k_5 * (1 + R_A) * (1 + R_1 * x)} \quad (\text{V-32})$$

Les grandeurs  $R_A$  et  $y$  sont définies par :

$$R_A = \frac{k_4}{k_5} \quad (\text{V-33})$$

$$y = \frac{[C_2H_4]}{[C_2H_4]_0} \approx 1 \quad (\text{V-34})$$

#### d) Groupement $C_2H_4$

L'équation différentielle suivante donne la vitesse globale de formation des groupements  $C_2H_4$  :

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = -k_a * [C_2H_4] + k_3 * [(C_2H_4)^*]_{AEQS} * [C_2H_2] \quad (\text{V-35})$$

D'après l'équation (V-21) :

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = -k_a * [C_2H_4] + k_3 * \frac{k_a * [C_2H_4]}{k_c * (1 + R_1 * x)} * [C_2H_2] \quad (\text{V-36})$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_a * [C_2H_4] * \left( \frac{k_3 * [C_2H_2]}{k_c * (1 + R_1 * x)} - 1 \right) \quad (\text{V-37})$$

D'après l'équation (V-27) :

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{[C_2H_4]_0} * [C_2H_4] * \left( \frac{k_3 * [C_2H_2]}{k_c * (1 + R_1 * x)} - 1 \right) \quad (\text{V-38})$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = G_{H_2}(0) * \dot{D} * y * \left( \frac{k_3 * [C_2H_2]}{k_c * (1 + R_1 * x)} - 1 \right) \quad (\text{V-39})$$

**e) Insaturation trans-vinylène**

La vitesse d'apparition des *trans*-vinylènes s'écrit :

$$\frac{d[C_2H_2]}{dt} = k_5 * [CH]_{AEQS}^2 - k_2 * [CH]_{AEQS} * [C_2H_2] \quad (V-40)$$

Les conditions initiales pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné permettent de déterminer  $R_A$  :

$$\frac{d[C_2H_2]}{dt} = k_5 * [CH]_{AEQS}^2 \quad (V-41)$$

D'après les équations (V-27) et (V-32) lorsque  $x = 0$  :

$$G_{C_2H_2}(0) = \frac{d[C_2H_2]}{dD} = \frac{G_{H_2}(0)}{1 + R_A} \quad (V-42)$$

En isolant  $R_A$  :

$$R_A = \frac{G_{H_2}(0)}{G_{C_2H_2}(0)} - 1 \quad (V-43)$$

En supposant que la concentration en *trans*-vinylènes n'a pas d'état quasi-stationnaire et atteint un état stationnaire, d'après l'équation (V-40) prise lorsque  $\frac{d[C_2H_2]}{dt} = 0$  :

$$[C_2H_2]_{sat} = \frac{k_5}{k_2} * [CH]_{AEQS} \quad (V-44)$$

D'après l'équation (V-32) et en isolant  $k_2$  :

$$k_2 = \frac{\sqrt{k_5}}{[C_2H_2]_{sat}} * \sqrt{\frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{(1 + R_A) * (1 + R_1 * x_{sat})}} \quad (V-45)$$

Essayons de résoudre l'équation différentielle (V-40) pour les insaturations *trans*-vinylènes

On divise ses deux membres par  $[C_2H_4]$  :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_5}{[C_2H_4]} * [CH]_{AEQS}^2 - k_2 * [CH]_{AEQS} * [C_2H_2] \quad (V-46)$$



D'après l'équation (V-32) et en considérant  $y = 1$  :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{1 + R_1 * x} - \frac{\beta * x}{\sqrt{1 + R_1 * x}} \quad (\text{V-47})$$

Où

$$\alpha = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{[C_2H_4] * (1 + R_A)} \quad (\text{V-48})$$

$$\beta = \sqrt{\frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{k_5 * (1 + R_A)}} \quad (\text{V-49})$$

Cette équation ne peut être résolue de façon analytique. A l'aide des valeurs numériques des constantes ( $R_A, R_1, k_a, k_c, k_2, k_3, k_4, k_5$ ), nous la résoudrons numériquement.

### f) Réticulation

Les variations de la concentration en réticulations sont données par :

$$\frac{d[CHCH]}{dt} = k_2 * [CH] * [C_2H_2] + k_4 * [CH]^2 \quad (\text{V-50})$$

En remplaçant  $[CH]$  par  $[CH]_{AEQS}$  grâce à l'équation (V-32), il est possible de calculer  $[CHCH]$  pour toute valeur de  $x$ .

### 3. Valeurs numériques des constantes

D'après l'équation (V-43), connaissant  $G_{H_2}(0) = 4,11.10^{-7} \text{ mol/J}$  et  $G_{C_2H_2}(0) = 1,97.10^{-7} \text{ mol/J}$  :

$$R_A = \frac{G_{H_2}(0)}{G_{C_2H_2}(0)} - 1 = 1,12 \quad (\text{V-51})$$

Pour déterminer la valeur de  $R_1$ , nous utilisons l'équation (V-25) pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, en supposant que  $[C_2H_4]$  soit constante et égale à  $[C_2H_4]_0$  :

$$\frac{G_{H_2}(x)}{G_{H_2}(0)} = \frac{1}{1 + R_1 * x} \quad (V-52)$$

Les valeurs expérimentales de  $\frac{G_{H_2}(x)}{G_{H_2}(0)}$  et un ajustement mathématique de  $\frac{1}{1+R_1*x}$  permettent de déterminer la valeur de  $R_1$ . Ils sont regroupés sur la Figure V-11. La valeur de  $R_1$  est alors égale à 92.

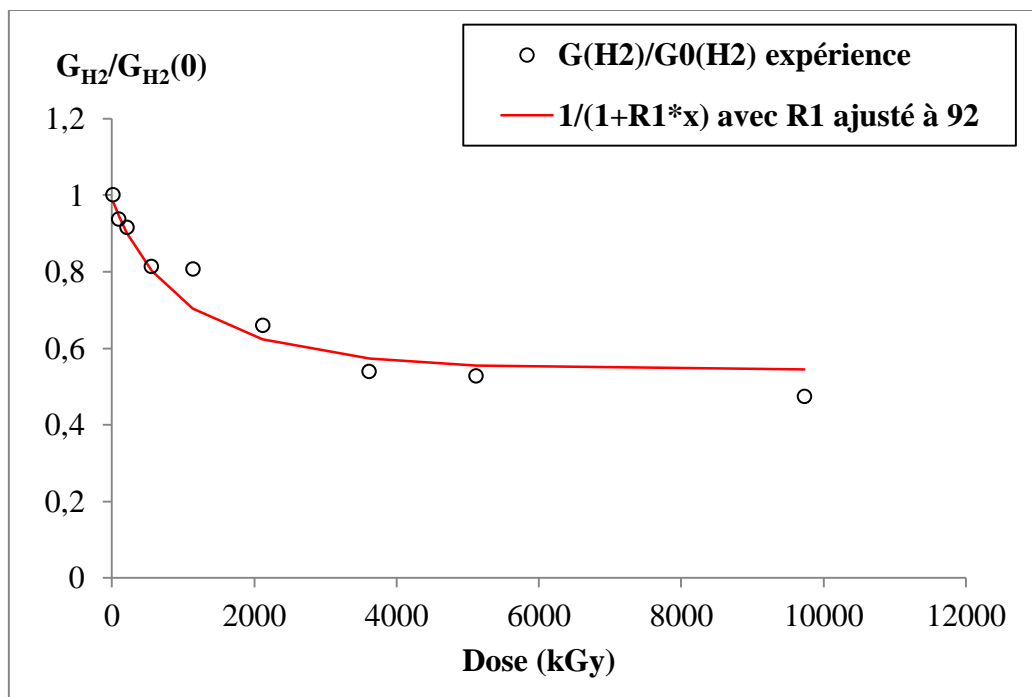


Figure V-11 : Détermination de la valeur de  $R_1$  par ajustement mathématique des valeurs expérimentales de  $\frac{G_{H_2}(x)}{G_{H_2}(0)}$  avec la fonction  $\frac{1}{1+R_1*x}$ . Les valeurs de  $x$  sont issues de la fonction exponentielle  $x(D)$  déterminée dans le chapitre 4.

La valeur de  $k_a$  est déduite de l'équation (V-27), avec  $G_{H_2}(0) = 4,11.10^{-7} \text{ mol/J}$ , le débit de dose  $\dot{D} = 475 \text{ Gy/s}$  :

$$k_a = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{[C_2H_4]_0} = 5,48.10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad (V-53)$$

Les cinq constantes  $k_c$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  sont interdépendantes. Il faut en fixer deux arbitrairement. La réaction de constante  $k_c$  est très rapide devant les autres :

$$k_c = 1.10^{10} \text{ s}^{-1} \quad (\text{V-54})$$

La réaction de constante  $k_5$  est un peu plus lente :

$$k_5 = 1.10^6 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}/\text{s} \quad (\text{V-55})$$

La connaissance de la valeur de  $k_c$  et l'équation (V-22) permettent de déterminer la valeur de  $k_3$  :

$$k_3 = \frac{R_1 * k_c}{[C_2H_4]} = 2,58.10^{10} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}/\text{s} \quad (\text{V-56})$$

La valeur de  $k_5$  donne accès aux valeurs de  $k_2$  et de  $k_4$  par les équations (V-45) et (V-33) respectivement :

$$k_2 = \frac{\sqrt{k_5}}{[C_2H_2]_{sat}} * \sqrt{\frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{(1 + R_A) * (1 + R_1 * x_{sat})}} = 21,4 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}/\text{s} \quad (\text{V-57})$$

$$k_4 = R_A * k_5 = 1,12.10^6 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}/\text{s} \quad (\text{V-58})$$

#### 4. Validation du modèle

Le Tableau V-1 récapitule l'ensemble des valeurs des constantes et grandeurs réduites utilisées dans ce modèle, ainsi que les approximations choisies, et les espèces sur lesquelles on utilise l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS).

Nom	Valeur
$[C_2H_4] = [C_2H_4]_0$	35,65 mol/kg
$x = \frac{[C_2H_2]}{[C_2H_4]} = \frac{[C_2H_2]}{[C_2H_4]_0}$	Variable
$y = \frac{[C_2H_4]}{[C_2H_4]_0}$	1
$R_A$	1,12 (sans unité)
$R_1$	92 (sans unité)
$k_a$	$5,48.10^{-6} s^{-1}$
$k_c$	$1,00.10^{10} s^{-1}$
$k_2$	$21,4 kg.mol^{-1}.s^{-1}$
$k_3$	$2,58.10^{10} kg.mol^{-1}.s^{-1}$
$k_4$	$1,12.10^6 kg.mol^{-1}.s^{-1}$
$k_5$	$1,00.10^6 kg.mol^{-1}.s^{-1}$
$(C_2H_4)^*$	AEQS
$[CH]$	AEQS

Tableau V-1 : Constantes et variables associées au mécanisme de modifications du PE irradié avec des électrons.

En fait, ce modèle est contraint par les grandeurs mesurées que nous avons mentionnées précédemment. Le choix des valeurs des deux constantes libres,  $k_c$  et  $k_5$ , n'a aucune incidence sur les prédictions des observables, si toutefois l'ordre de grandeur de ces valeurs assure que les hypothèses des états quasi-stationnaires sont valides (Annexe 5). Il n'y a aucun paramètre ajustable dans ce modèle, et c'est sa force.

Notons que certaines grandeurs dépendent du débit de dose. Il s'agit des constantes de vitesse  $k_a$  et  $k_2$ , et de  $[TV]_{sat}$  :

$$k_a = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{[C_2H_4]_0} \quad (V-59)$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{k_5}}{[C_2H_2]_{sat}} * \sqrt{\frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{(1 + R_A) * (1 + R_1 * x_{sat})}} = 21,4 \frac{kg}{mol/s} \quad (V-60)$$

Et d'après l'équation (V-47) lorsque  $x$  est constant et vaut  $x_{sat}$  :

$$\frac{dx}{dt} = 0 = \frac{\alpha}{1 + R_1 * x_{sat}} - \frac{\beta * x_{sat}}{\sqrt{1 + R_1 * x_{sat}}} \quad (V-61)$$

Où

$$\alpha = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{[C_2H_4] * (1 + R_A)} \quad (V-62)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{k_5 * (1 + R_A)}} \quad (V-63)$$

Les évolutions de  $k_a$  et de  $k_2$  en fonction du débit de dose  $\dot{D}$  sont faciles à décrire. Il s'agit d'une relation de proportionnalité et d'une fonction racine carrée, respectivement. En revanche, l'évolution de  $[TV]_{sat}$  en fonction du débit de dose est plus complexe. Il s'agit d'une fonction croissante dont la représentation graphique ressemble à celle d'une fonction racine carrée.

Ce modèle cinétique est testé pour deux échantillons : le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné contenant initialement aucune insaturation de type *trans*-vinylène ; le PE 2,39 mol/kg de forte concentration initiale en TV, notée  $[TV]_0$  ou  $[C_2H_2]_0$ . L'équation (V-47), résolue numériquement, permet de tracer l'évolution de  $[C_2H_2]$  en fonction de la dose. Le graphe de la Figure V-12 montre que le modèle cinétique décrit assez bien cette évolution pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné.

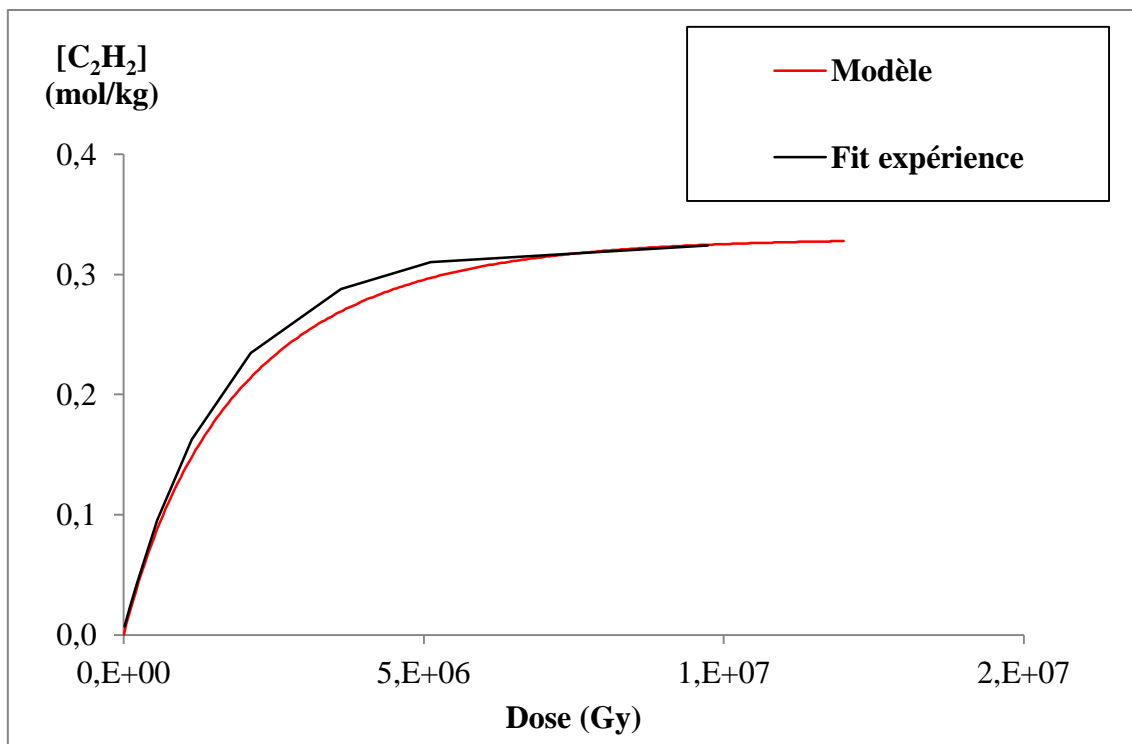


Figure V-12 : Evolutions de la concentration en C=C *trans*-vinylènes en fonction de la dose pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné : ajustement mathématique des valeurs expérimentales ; évolution prévue par le modèle.

L'équation (V-25) permet de tracer l'évolution de  $G_{H_2} = \frac{1}{b} * \frac{d[H_2]}{dt}$  en fonction de la dose (Figure V-13). Le modèle décrit également assez bien cette évolution pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné. La Figure V-14 montre qu'il décrit également assez bien le rendement radiochimique de réticulations (équation (V-50)). Ceci nous conforte dans le choix fait pour la réaction de destruction des *trans*-vinylènes (Re 2).

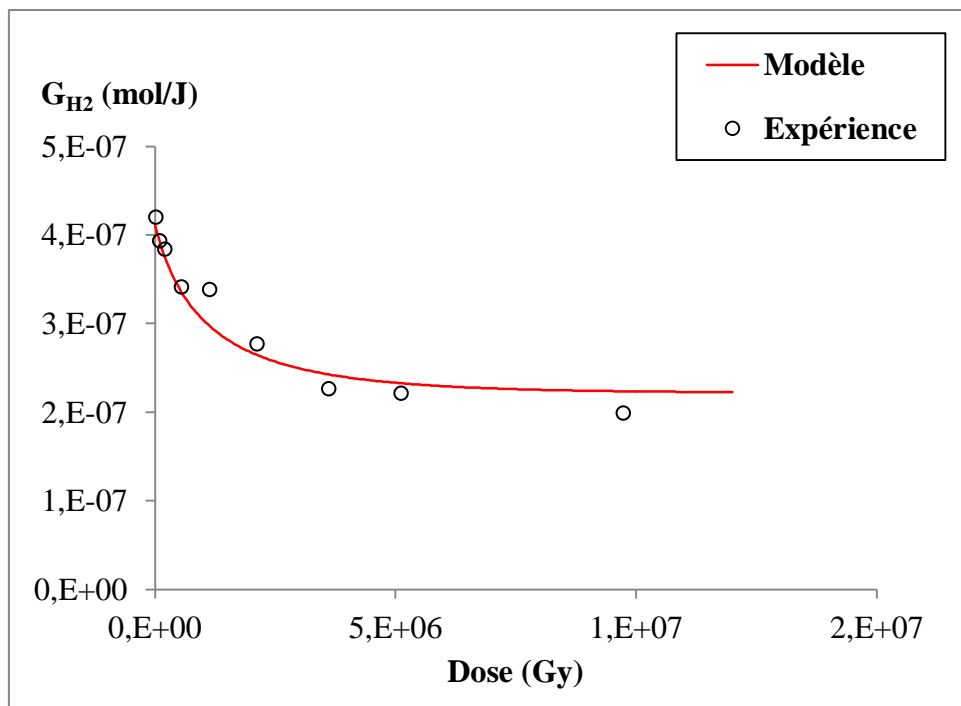


Figure V-13 : Evolutions de  $G_{H_2}$  fonction de la dose pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogné : valeurs expérimentales ; évolution prévue par le modèle.

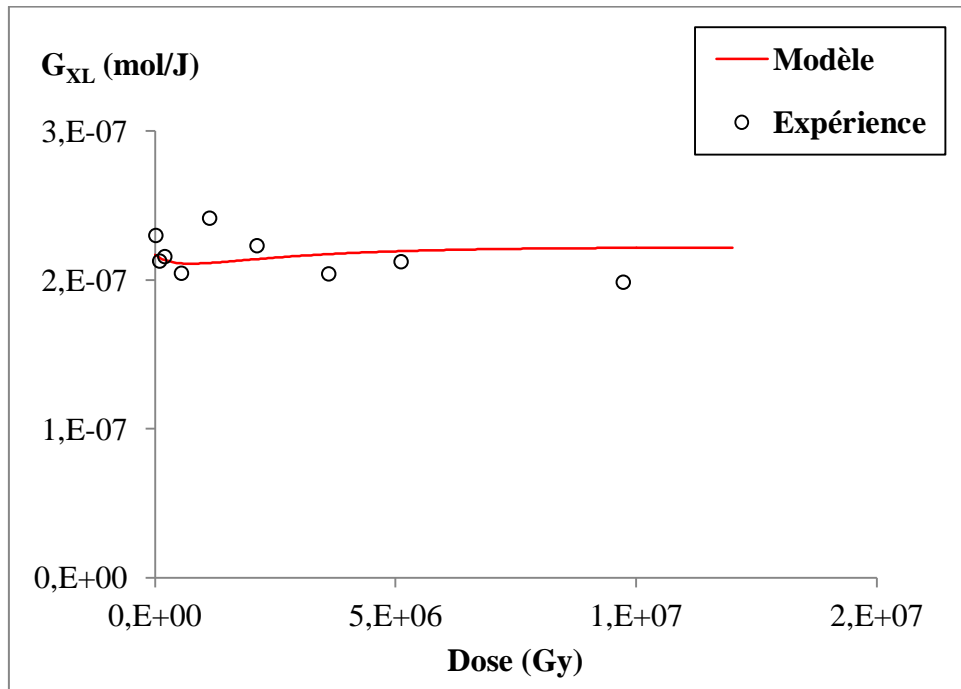


Figure V-14 : Evolutions de  $G_{XL}$  fonction de la dose pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogné : valeurs déduites de l'ajustement de  $G_{TV}$  et des valeurs expérimentales de  $G_{H_2}$  ; évolution prévue par le modèle.

Dans l'échantillon PE 2,39 mol/kg, ce modèle décrit moins bien l'évolution de la concentration en *trans*-vinylènes en fonction de la dose. La destruction des insaturations n'est pas assez rapide. Malgré une réaction en chaîne de destruction, le modèle sous-estime la vitesse de destruction pour les fortes teneurs en insaturations natives (Figure V-15).

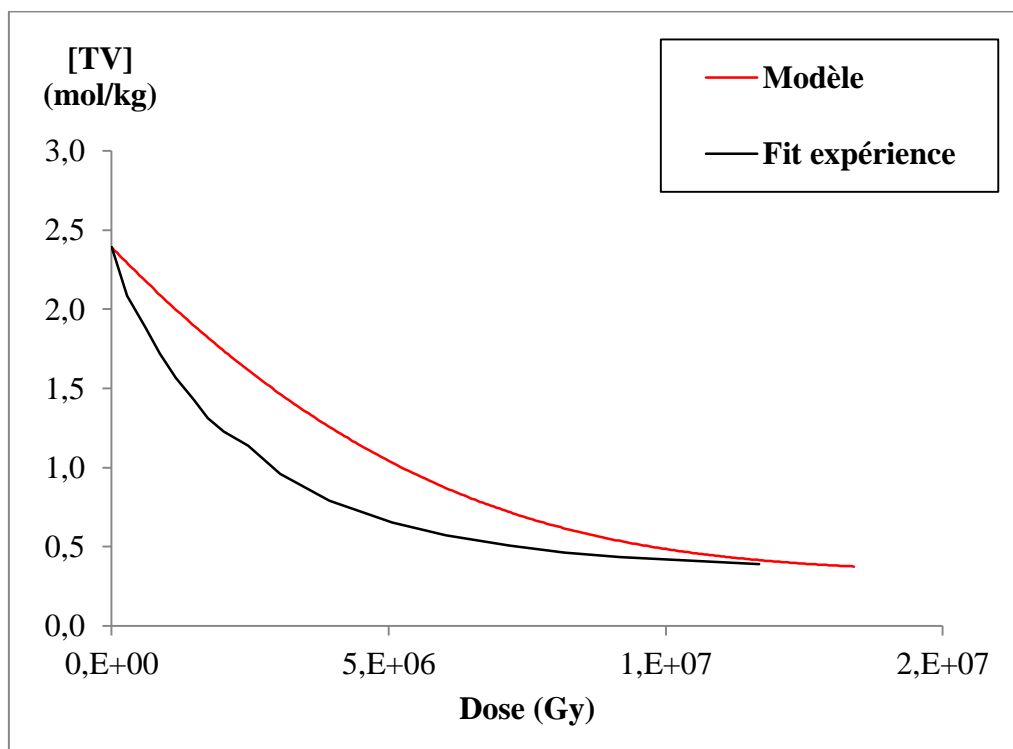


Figure V-15 : Evolutions de la concentration en C=C *trans*-vinylènes en fonction de la dose pour le PE 2,39 mol/kg : ajustement mathématique des valeurs expérimentales ; évolution prévue par le modèle.

Rappelons que, ici, la confrontation à l'expérience est bien plus limitée, puisque nous n'avons pas mesuré l'évolution en fonction de la dose de l'émission d'hydrogène et que, par conséquent, nous n'avons pas non plus l'évolution des réticulations en fonction de la dose.

Les évolutions de  $G_{H_2}$  et de  $G_{XL}$  prévues par ce modèle sont présentées en Figure V-16. D'une part, les valeurs des rendements radiochimiques initiaux de ces deux espèces stables prévues par le modèle sont très différentes des valeurs expérimentales. D'autre part, le rendement radiochimique d'hydrogène augmente lorsque la dose augmente car  $x$  diminue (équation (V-25)), et le rendement radiochimique de réticulations diminue lorsque la dose augmente car  $x$ , et donc  $[C_2H_2]$ , diminue (équation (V-50)).



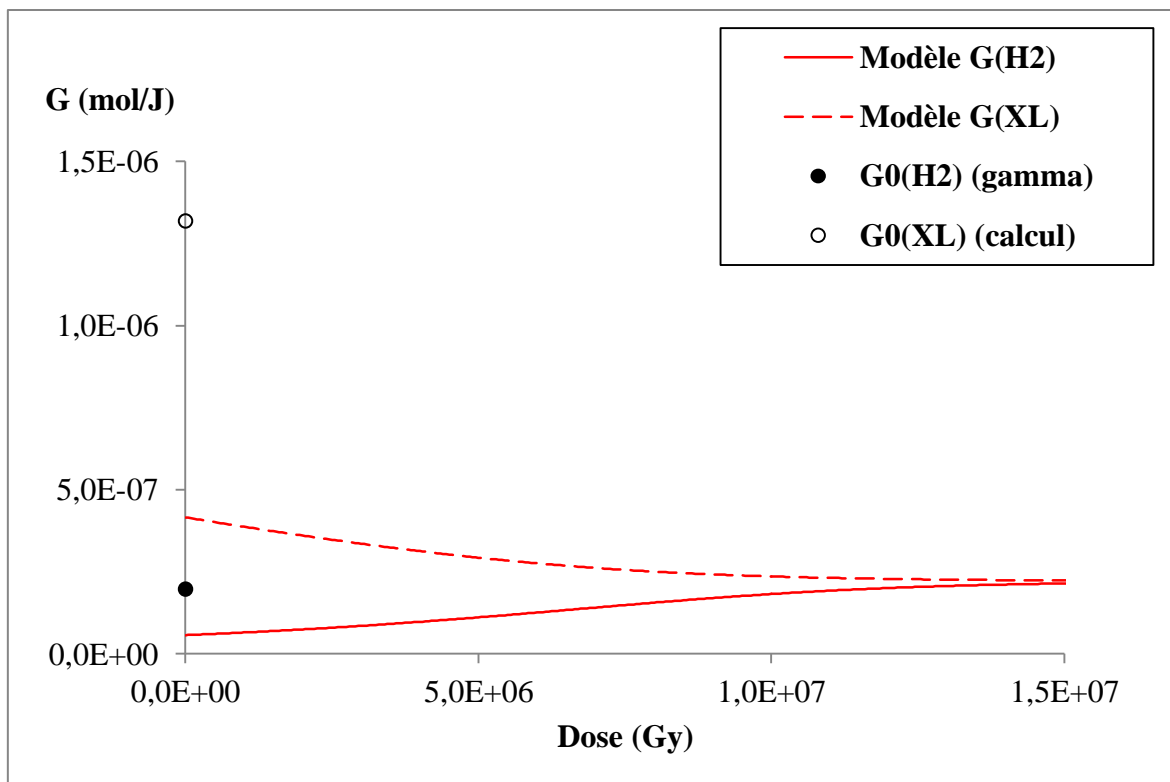


Figure V-16 : Evolutions de  $G_{H_2}$  et de  $G_{XL}$  en fonction de la dose, prévues par le modèle cinétique.

La Figure V-17 montre l'évolution de  $G_{TV}$  en fonction de  $x = [TV]/[C_2H_4]$  pour les deux échantillons étudiés, prévues par le modèle cinétique, issues de l'ajustement des résultats expérimentaux. Les évolutions expérimentales sont linéaires, à cause de l'équation utilisée pour l'ajustement mathématique (création d'ordre 0 et destruction d'ordre 1). Les évolutions prévues par le modèle cinétique sont plus complexes. En effet, l'équation (V-47) montre que la dépendance de  $\frac{d[H_2]}{dt}$  (ou  $G_{H_2} = \frac{d[H_2]}{dD}$ ) en  $x$  est la somme d'une fonction inverse et d'une fonction puissance  $-1/2$ .

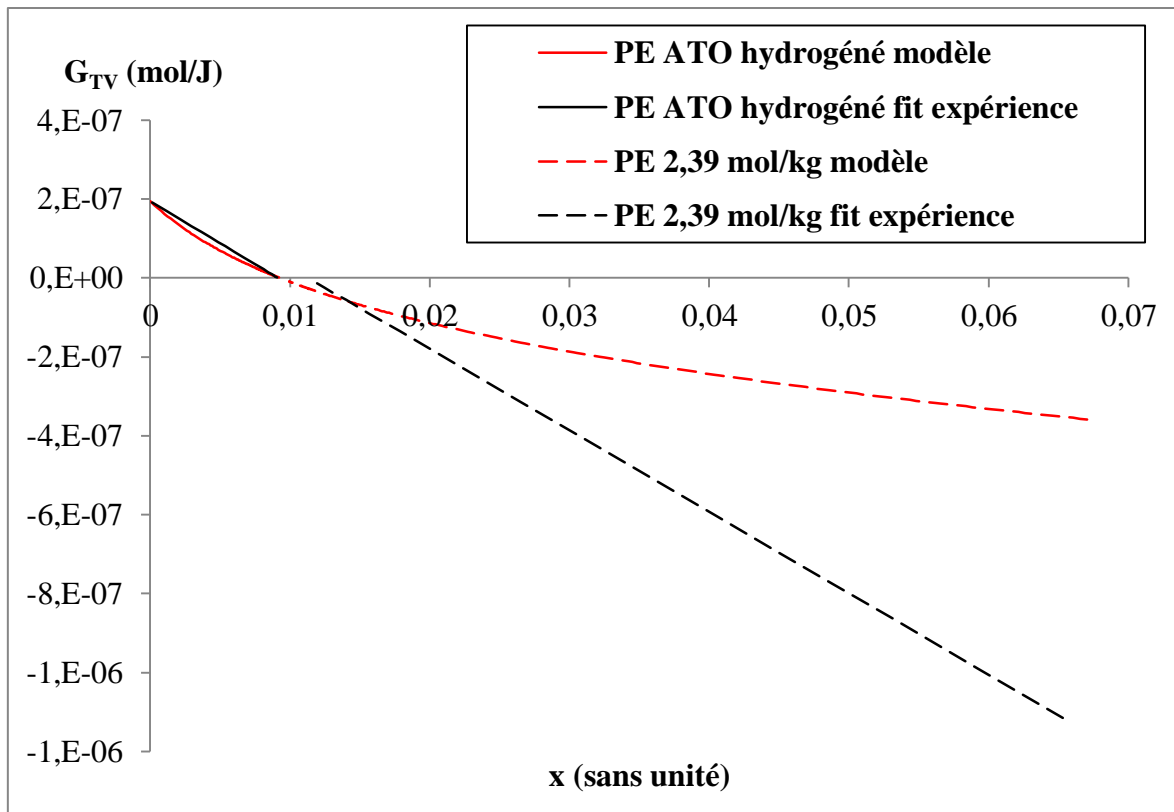


Figure V-17 : Evolution de  $G_{TV}$  en fonction de  $x$  pour les deux échantillons : ajustement des résultats expérimentaux ; évolutions dues au modèle cinétique.

### III. Comparaison du modèle phénoménologique « création diminuée destruction » avec le modèle cinétique

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que le troisième modèle phénoménologique décrivait le mieux l'ensemble des résultats expérimentaux pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné ( $[TV]$ ,  $G_{H_2}$  et  $G_{XL}$  en fonction de la dose), mais moins bien l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose pour le PE 2,39 mol/kg. Le modèle cinétique proposé dans la deuxième partie décrit bien l'ensemble des résultats pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, un peu moins bien pour le PE 2,39 mol/kg. Nous pouvons donc comparer, pour le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, les évolutions de  $[TV]$ , de  $G_{H_2}$  et de  $G_{XL}$  en fonction de la dose, prévues par les deux modèles.

Le Tableau V-2 rappelle les équations mathématiques correspondant à ces évolutions dans les deux modèles. Les grandeurs  $c$ ,  $[TV]$  et  $[C_2H_2]$  sont équivalentes. Les grandeurs  $x$  et  $c'$  sont équivalentes.

Grandeurs	Modèle phénoménologique création diminuée destruction	Modèle cinétique
[TV]	$\frac{d[TV]}{dt} = G_{TV,PE\ pur}(0) * e^{-V*c'} - b * [TV]$ $[TV] = c$ $c' = \frac{c}{[C_2H_4]}$	$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha}{1 + R_1 * x} - \frac{\beta * x}{\sqrt{1 + R_1 * x}}$ $x = \frac{[TV]}{[C_2H_4]}$ $\alpha = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{[C_2H_4] * (1 + R_A)}$ $\beta = k_2 * \sqrt{\frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{k_5 * (1 + R_A)}}$
$G_{H_2}$	$G_{H_2}(D) = \frac{d[H_2]}{dD} = G_{H_2,PE\ pur}(0) * e^{-V*c'}$	$G_{H_2}(D) = \frac{d[H_2]}{dD} = \frac{1}{\dot{D}} * \frac{k_a * [C_2H_4]}{1 + R_1 * x}$
$G_{XL}$	$G_{XL} = \frac{d[XL]}{dD} = G_{XL,PE\ pur}(0) * e^{-V*c'} + b * c$	$G_{XL} = \frac{d[XL]}{dD}$ $= \frac{1}{\dot{D}} * (k_2 * [CH]_{AEQS} + k_4 * [CH]_{AEQS}^2)$ $[CH]_{AEQS} = \sqrt{\frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{k_5 * (1 + R_A) * (1 + R_1 * x)}}$

Tableau V-2 : Equations qui régissent les évolutions de [TV], de  $G_{H_2}$  et de  $G_{XL}$  pour les deux modèles comparés.

Les quatre graphes suivants (Figure V-18 à Figure V-21) regroupent, pour les trois grandeurs étudiées ici, les résultats expérimentaux et les évolutions prévues par les deux modèles.

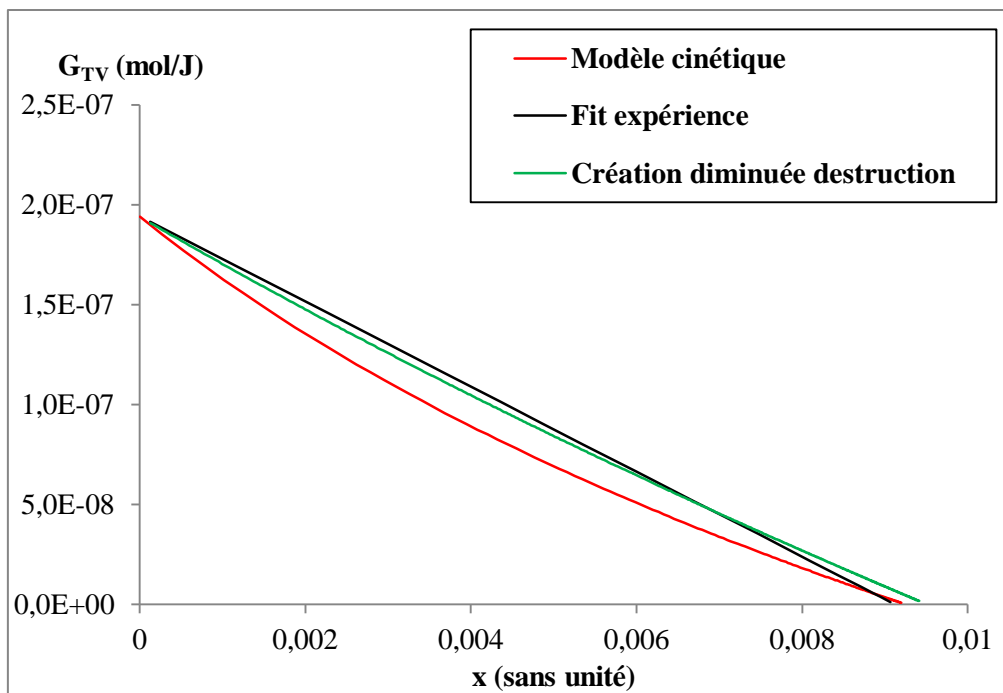


Figure V-18 : Evolution de  $G_{TV}$  en fonction de  $x$  : ajustement des résultats expérimentaux avec une fonction exponentielle ; modèle cinétique ; modèle phénoménologique de création diminuée – destruction.

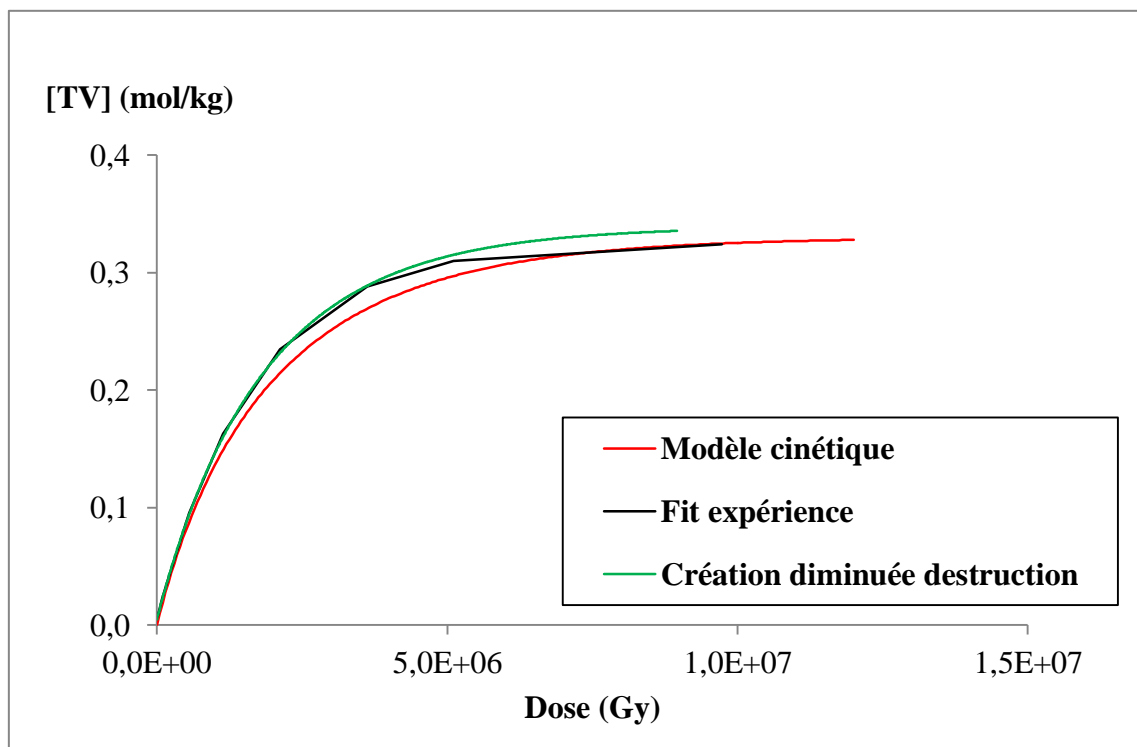


Figure V-19 : Evolution de  $[TV]$  en fonction de la dose  $D$  : ajustement des résultats expérimentaux avec une fonction exponentielle ; modèle cinétique ; modèle phénoménologique de création diminuée – destruction.

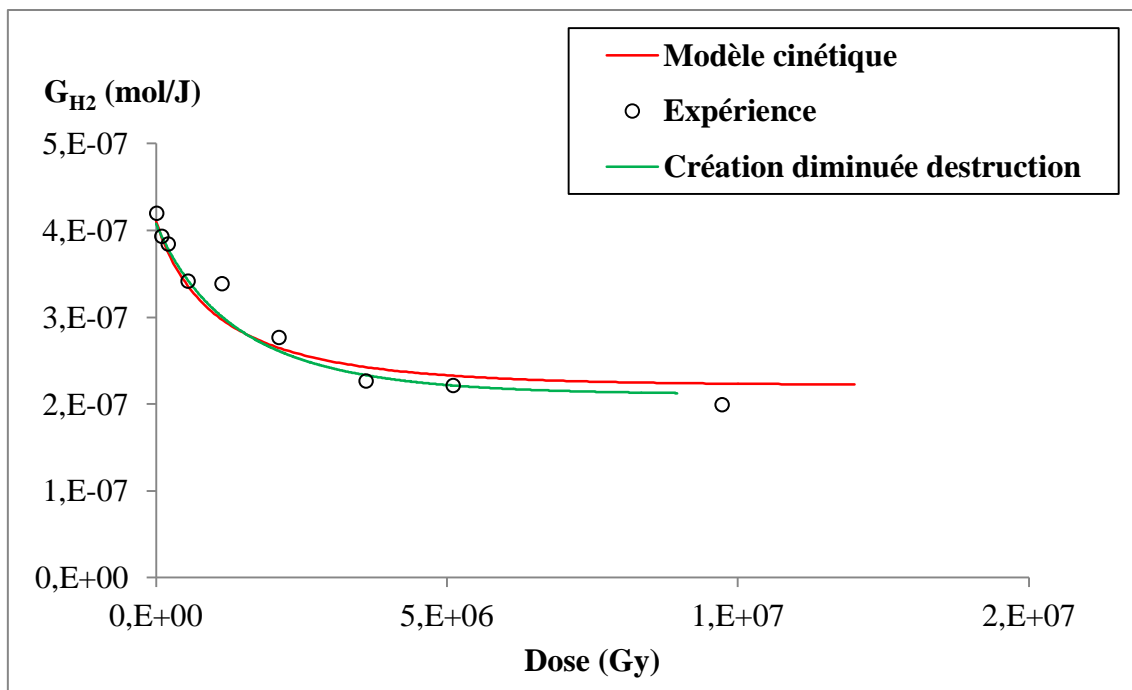


Figure V-20 : Evolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose  $D$  : ajustement des résultats expérimentaux avec une fonction exponentielle ; modèle cinétique ; modèle phénoménologique de création diminuée – destruction.

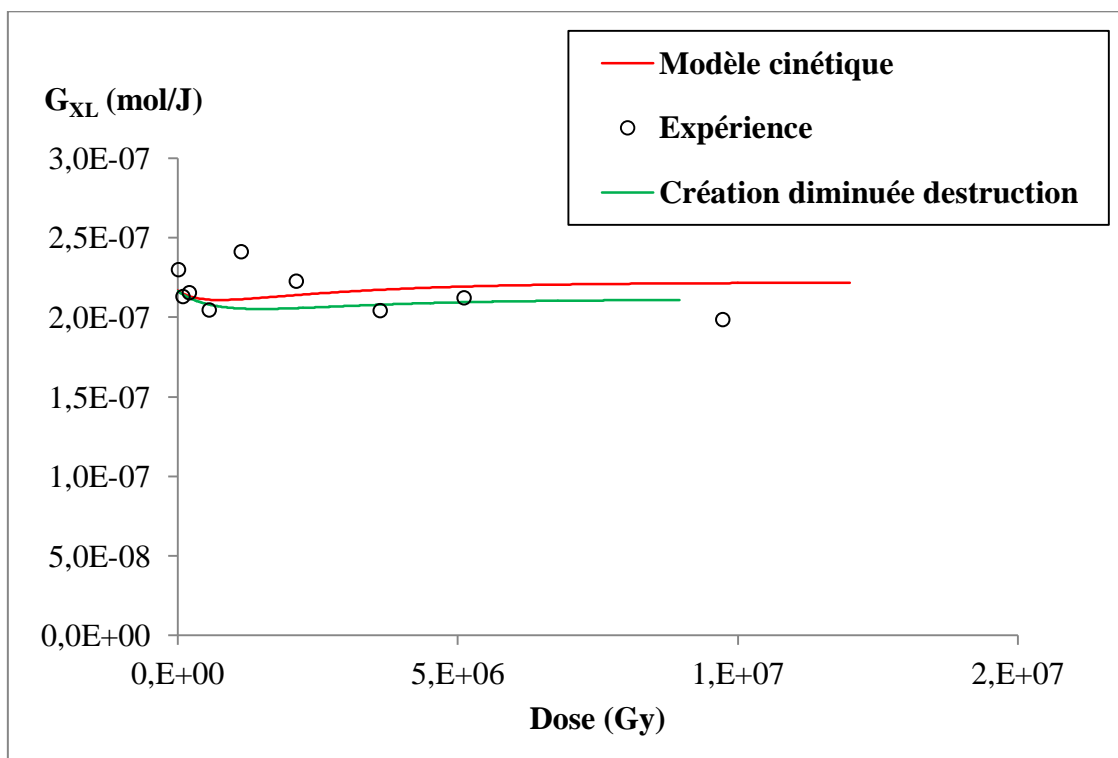


Figure V-21 : Evolution de  $G_{XL}$  en fonction de la dose  $D$  : ajustement des résultats expérimentaux avec une fonction exponentielle ; modèle cinétique ; modèle phénoménologique de création diminuée – destruction.

La comparaison la plus simple est celle des résultats de l'émission d'hydrogène (Tableau V-2) :

$$\frac{G_{H_2}}{G_{H_2}(0)} = e^{-V*x} \quad (\text{V-64})$$

$$\frac{G_{H_2}}{G_{H_2}(0)} = \frac{1}{1 + R_1 * x} \quad (\text{V-65})$$

Car  $x_0 = 0$  dans le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné.

Le développement limité à l'ordre 1 de ces deux fonctions donne respectivement :

$$\frac{G_{H_2}}{G_{H_2}(0)} = 1 - V * x \quad (\text{V-66})$$

$$\frac{G_{H_2}}{G_{H_2}(0)} = 1 - R_1 * x \quad (\text{V-67})$$

Sachant que  $V = 70$  et  $R_1 = 92$ , ces deux évolutions sont alors similaires. Le graphe de la Figure V-22 permet de comparer les évolutions de ces deux fonctions exactes, avec  $V$  fixé à  $V = 70$ , et  $R_1$  variable. Cette figure montre que le rapport entre la fonction exponentielle et la fonction inverse lorsque  $R_1 = 92$  est très proche de 1 tant que  $x$  est inférieur à  $x_{sat} = 0,009$ .

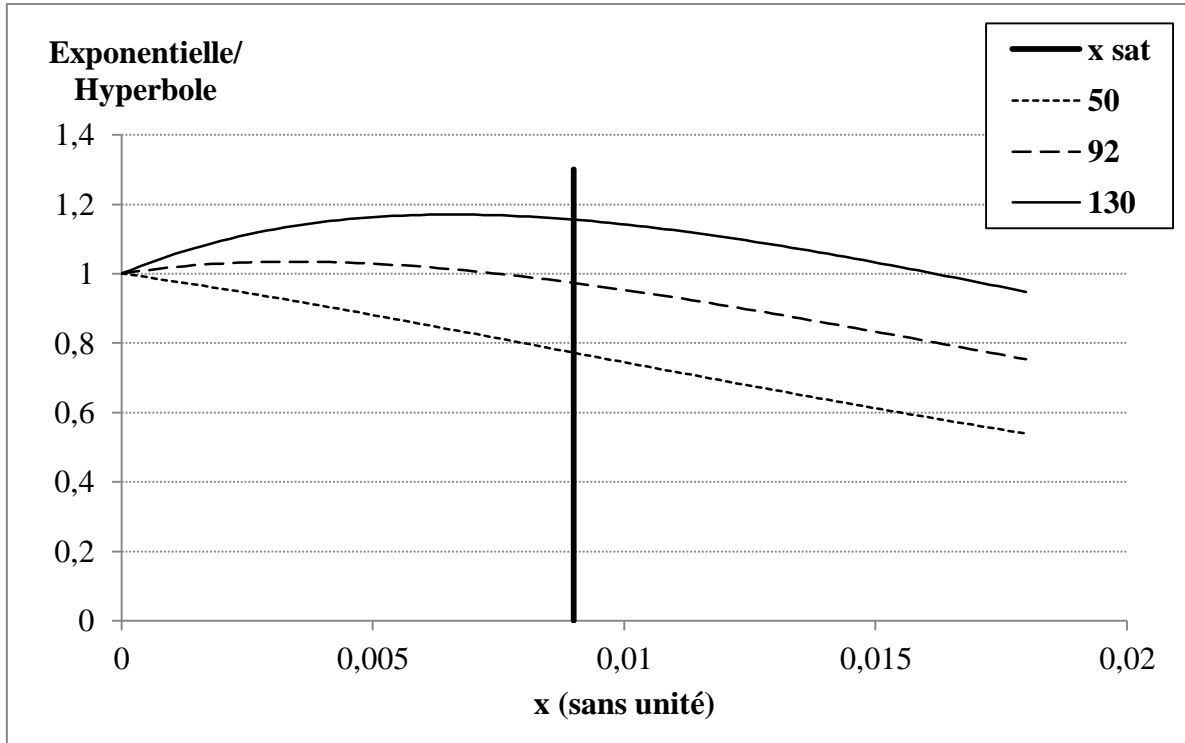


Figure V-22 : Evolution avec  $x$  du rapport entre la fonction exponentielle (V-66) et la fonction inverse (V-67). Il reste proche de 1 dans cette gamme de valeurs de  $x$ .

Pour comparer l'évolution de  $G_{TV}$  dans les deux modèles, nous pouvons écrire, d'après le Tableau V-2 :

$$\frac{G_{TV}}{G_{TV}(0)} = e^{-V*x} - \frac{b * [C_2H_4]}{G_{TV}(0)} * x \quad (\text{V-68})$$

$$\frac{G_{TV}}{G_{TV}(0)} = \frac{1}{1 + R_1 * x} - \frac{\beta * x}{\alpha * \sqrt{1 + R_1 * x}} \quad (\text{V-69})$$

Pour ces deux équations, comme nous venons de le montrer, le premier terme du membre de droite est similaire. Le développement limité au premier ordre de  $\sqrt{1 + R_1 * x}$  donne  $1 - R_1 * \frac{x}{2}$ . Donc le second terme du membre de droite de l'équation (V-69) est égal à  $\frac{\beta * x}{\alpha * (1 - R_1 * \frac{x}{2})}$ . Si l'on fait la grossière approximation que  $1 - R_1 * \frac{x}{2} \approx 1$ , alors ce terme devient égal à  $\frac{\beta * x}{\alpha}$ . Connaissant les valeurs de  $\frac{b * [C_2H_4]}{G_{TV}(0)} = 54$  et de  $\frac{\beta}{\alpha} = 79$ , nous trouvons que l'évolution de  $\frac{G_{TV}}{G_{TV}(0)}$  est similaire dans les deux modèles.

Concernant les réticulations, le Tableau V-2 donne :

$$\frac{G_{XL}}{G_{XL}(0)} = e^{-V*x} - \frac{b * [C_2H_4]}{G_{XL}(0)} * x \quad (\text{V-70})$$

$$\frac{G_{XL}}{G_{XL}(0)} = \frac{k_2 * [CH]_{AEQS} + k_4 * [CH]_{AEQS}^2}{k_2 * [CH]_{AEQS,0} + k_4 * [CH]_{AEQS,0}^2} \quad (\text{V-71})$$

Soit :

$$\frac{G_{XL}}{G_{XL}(0)} = \frac{k_2 * \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{1 + R_1 * x}} + k_4 * \frac{K}{1 + R_1 * x}}{k_2 * \sqrt{K} + k_4 * K} \quad (\text{V-72})$$

Où :

$$K = \frac{G_{H_2}(0) * \dot{D}}{k_5 * (1 + R_A)} \quad (\text{V-73})$$

Donc :

$$\frac{G_{XL}}{G_{XL}(0)} = \frac{K'}{\sqrt{1 + R_1 * x}} + \frac{1 - K'}{1 + R_1 * x} \quad (\text{V-74})$$

Où :

$$K' = \frac{k_2 * \sqrt{K}}{k_2 * \sqrt{K} + k_4 * K} \quad (\text{V-75})$$

Si  $1 - K' \approx 1$ , alors  $e^{-V*x}$  et  $\frac{1-K'}{1+R_1*x}$  sont similaires. Or  $1 - K' = 0,33$ . Donc nous ne pouvons pas démontrer mathématiquement l'accord approximatif entre les deux évolutions de  $\frac{G_{XL}}{G_{XL}(0)}$ .

Le cas des réticulations mis à part, la similitude entre les évolutions de  $[TV]$  et de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose prévues par les deux modèles vient directement des équations mathématiques qui en découlent. En effet, le modèle cinétique tient compte de la diminution



de la formation de défauts induite par le piégeage dû aux insaturations d'une part, de la destruction des insaturations d'autre part.

#### IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'expliquer l'ensemble des résultats des irradiations aux électrons du PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné et du PE 2,39 mol/kg. Le modèle cinétique proposé décrit bien les résultats d'irradiation du PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné. Néanmoins, il ne décrit pas l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose dans le PE 2,39 mol/kg. En effet, la diminution de  $[TV]$  lorsque la dose augmente n'est pas assez rapide d'après ce modèle. Il est possible qu'il manque un mécanisme élémentaire de destruction des insaturations pour les transformer en un groupement différent des réticulations. Pour mieux cerner les succès et les faiblesses de ce modèle, il manque au moins la mesure de l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose pour l'échantillon PE 2,39 mol/kg.

#### Bibliographie

1. Dole, M., D.C. Milner, and T.F. Williams, *Irradiation of Polyethylene. II. Kinetics of Unsaturation Effects*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**: p. 1580-1588.
2. Ungar, G., *Radiation Effects in polyethylene and n-alkanes*. Journal of Material Science, 1981. **16**: p. 2635-2656.
3. Gaté, C., *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 1997.
4. Mélot, M., *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et de molécules de cyclohexane isolées en matrice*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2003.

## Conclusion générale

Lorsqu'il est soumis aux rayonnements ionisants, en atmosphère inerte et à température ambiante, le polyéthylène (PE) est modifié par la création de défauts macromoléculaires tels que les insaturations C=C *trans*-vinylènes et les réticulations. La formation de ces défauts se fait parallèlement à l'émission d'un mélange gazeux formé à 99 % d'hydrogène H<sub>2</sub>. Au cours des irradiations en atmosphère inerte, le rendement radiochimique d'émission de H<sub>2</sub>,  $G_{H_2}$ , diminue lorsque la dose augmente. Cette diminution a été attribuée à la mise en place de transferts d'énergie vers les défauts radio-induits dans le polymère irradié [1, 2]. Du fait de la multiplicité des défauts et de la simultanéité de leur création, l'étude de l'influence des défauts radio-induits sur la diminution de l'émission gazeuse dans le PE passe par la spécification de l'action de chaque type de défaut. L'objectif de cette thèse est d'étudier la contribution des insaturations de type *trans*-vinylène dans l'évolution en fonction de la dose de l'émission d'hydrogène dans le PE soumis aux rayonnements ionisants.

Pour atteindre cet objectif, nous avons proposé une méthodologie originale qui fait appel, d'une part à la synthèse à façon de polymères, d'autre part au couplage de mesures d'émission gazeuse et de formation de défauts dans le polymère. Les C=C *trans*-vinylènes ont été insérées, par synthèse chimique, à des concentrations s'échelonnant entre 0 et 17,6 mol.kg<sup>-1</sup>. L'apport important de cette méthodologie est la parfaite maîtrise des polymères étudiés, leur originalité et l'étude conjointe de l'émission gazeuse et des défauts macromoléculaires sur des matériaux identiques et dans des conditions d'irradiation identiques.

Les polymères recherchés devaient avoir des masses molaires moyennes en nombre,  $\bar{M}_n$ , très élevées, avec une distribution étroite et un taux de ramifications réduit. Par ailleurs, ils ne devaient contenir que des alcènes de type *trans*-vinylène positionnés dans le squelette. Les polyéthylènes modifiés, notés PEs, ont été synthétisés au cours de cette thèse, en collaboration avec l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de Lille. L'insertion des *trans*-vinylènes dans le squelette du PE se fait selon un protocole en deux étapes. La première étape concerne la synthèse du polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier, noté PB. Elle a donné lieu à la publication d'un article. Cette première étape a demandé un travail important d'optimisation découlant de la nécessité, d'une part d'adapter le protocole, initialement développé pour la polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène, au butadiène, d'autre part d'obtenir des masses de PB assez élevées pour garantir l'étude complète avec le même polymère de

référence. L'hydrogénation du PB, dans les conditions définies dans la littérature [3], constitue la seconde étape. La modulation du temps d'hydrogénation permet de faire varier le nombre de C=C résiduelles. La caractérisation des matériaux obtenus par cette méthodologie a permis de s'assurer que 1) les polymères obtenus ont des  $\overline{M}_n$  élevées et une polydispersité faible, 2) le taux de motifs d'insertion 1,2 est réduit, 3) les vinyles et les *cis*-vinylènes sont absents des PEs. Au cours de l'hydrogénation, les insaturations contenues dans le PB sont saturées de manière statistique. La répartition des C=C résiduelles le long de la chaîne est donc aléatoire, tout en respectant le motif de base du polybutadiène : par exemple, ce motif ne peut conduire à la formation de diènes conjugués.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'effet du transfert d'énergie linéique (TEL) sur la radiolyse du PE et des PEs. Tout d'abord, les irradiations à « faible TEL », électrons ou rayons gamma, sont les conditions classiques d'irradiation. C'est dans ces conditions que l'écrasante majorité des données ont été obtenues. Ce sont aussi les conditions les plus simples à modéliser. Ensuite, si on analyse le contexte aval de nos recherches, on s'aperçoit que la radiolyse par les particules alpha des actinides reste un problème majeur. Ces conditions d'irradiation correspondent à une situation de « fort TEL ». Enfin, faire varier le TEL permet d'analyser la sensibilité du matériau aux hétérogénéités du dépôt d'énergie et informe donc sur les mécanismes mis en jeu.

Les matériaux préalablement synthétisés ont été irradiés, sous atmosphère inerte et à température ambiante, avec deux types de rayonnements ionisants : les rayons gamma et les faisceaux d'électrons de 1 MeV d'une part, les ions lourds rapides d'autre part. Au cours de ces irradiations, tant les défauts macromoléculaires que l'hydrogène H<sub>2</sub> ont été quantifiés. Pour ces défauts, nous avons examiné :

- L'effet de la concentration initiale en C=C de type TV,  $[TV]_0$  ;
- L'effet de la dose ;
- L'effet du TEL.

### **Les défauts macromoléculaires**

Les défauts macromoléculaires ont été quantifiés, en ligne (*in situ*), par spectroscopie IRTF en transmission. Les réticulations n'ont pas été étudiées car les raies d'absorption résultantes ne sont pas spécifiques et sont difficiles à distinguer de celles du squelette du polymère. Seules les insaturations ont donc été étudiées. Les insaturations formées (ou détruites) dans les PEs

sont les *trans*-vinylènes, les vinyles et les *trans-trans*-diènes. Le comportement de ces dernières n'a pas été analysé car la raie d'absorption spécifique à ce groupement apparaît en pied de la raie très intense à  $965\text{ cm}^{-1}$ , liée aux vibrations *trans* C-H wag de la *trans*-vinylène, et son exploitation demande un traitement mathématique des spectres (déconvolution) très chronophage.

Nous avons réussi à avoir un très bon accès aux installations nationales délivrant les faisceaux. Malgré cela, tous les PEs n'ont pas pu être irradiés dans les mêmes conditions de doses. Cinq polymères ont été irradiés avec des faisceaux d'électrons, et parmi ceux-ci trois ont été irradiés aux fortes doses ( $> 10\text{ MGy}$ ). Un nombre plus important de polymères a été irradié avec des faisceaux  $^{20}\text{Ne}^{9+}$  de  $12,6\text{ MeV/A}$  et seuls trois d'entre eux ont été irradiés aux fortes doses.

Deux polymères ont été irradiés conjointement avec les deux faisceaux et leur analyse donne un aperçu sur l'effet du TEL dans les phénomènes de limitation de l'émission de  $\text{H}_2$  dans le PE irradié en atmosphère inerte.

#### Effet de la dose et du TEL sur les *trans*-vinylènes

L'évolution de la concentration en *trans*-vinylènes dans les PEs, en fonction de la dose, dépend de la concentration initiale en TV,  $[\text{TV}]_0$ .

Dans le PE dépourvu d'insaturations structurales, la concentration en *trans*-vinylènes augmente lorsque la dose augmente, puis sature au-delà d'une dose donnée. Cette évolution est observée aussi bien lors des irradiations sous faisceaux d'électrons que sous faisceaux d'ions. Toutefois, la valeur de la concentration à saturation,  $[\text{TV}]_{\text{sat}}$ , varie. Elle est doublée lorsque l'on passe des irradiations avec des électrons aux irradiations avec des ions. Elle est de  $0,33\text{ mol.kg}^{-1}$  sous électrons de  $1\text{ MeV}$  et de  $0,6\text{ mol.kg}^{-1}$  sous ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$ . Les valeurs des concentrations à saturation,  $[\text{TV}]_{\text{sat,PE}}$ , données dans la littérature pour le PE sont assez dispersées. Elles varient entre  $0,04\text{ mol.kg}^{-1}$  et  $0,4\text{ mol.kg}^{-1}$ . Cette différence s'explique aisément par la différence des doses appliquées au cours de l'irradiation. Les valeurs de  $[\text{TV}]_{\text{sat,PE}}$  sont obtenues par ajustement mathématique des courbes représentant l'évolution de la concentration en *trans*-vinylènes en fonction de la dose. Cet ajustement est d'autant plus fiable que la différence entre la dose maximale appliquée et la dose à saturation est réduite. Son application à des résultats obtenus lors d'irradiations à des doses faibles est inappropriée. Pour des doses proches de celles appliquées dans cette étude, les valeurs des concentrations à

saturation dans le PE irradié aux électrons sont comprises entre 0,3 et 0,4 mol.kg<sup>-1</sup> [4, 5]. Les valeurs à saturation dans les PE pur irradié avec des ions, obtenues au cours de cette thèse, sont en adéquation avec celles observées dans les PEs irradiés avec des ions de TEL proches de celui de cette étude [6, 7].

Dans les PEs contenant initialement des C=C *trans*-vinylènes, l'évolution de la concentration en *trans*-vinylènes avec la dose est fonction de la valeur de  $[TV]_0$  par rapport à la valeur à saturation dans le PE pur,  $[TV]_{sat,PE}$ . Ainsi, lorsque la concentration initiale,  $[TV]_0$ , dans le polymère est inférieure à  $[TV]_{sat,PE}$ ,  $[TV]$  augmente puis sature à une valeur voisine de  $[TV]_{sat,PE}$ . Lorsque  $[TV]_0$  est supérieure à  $[TV]_{sat,PE}$ ,  $[TV]$  diminue lorsque la dose augmente puis sature à une valeur voisine de 0,4 mol.kg<sup>-1</sup> lors des irradiations sous électrons et à une valeur de 0,9 mol.kg<sup>-1</sup> sous faisceaux d'ions lourds. La valeur du rendement radiochimique de destruction des *trans*-vinylènes augmente lorsque leur concentration initiale augmente. Les valeurs très élevées de  $G_{-TV}$ , aux fortes  $[TV]_0$ , ne peuvent s'expliquer que si l'on considère l'implication de ces groupements dans des réactions en chaîne. C'est un résultat important de ce travail.

Dans le PE pur, les rendements radiochimiques de création des *trans*-vinylènes, à dose nulle, obtenues avec les faisceaux d'électrons et d'ions lourds sont similaires, et conformes aux données de la littérature. En revanche, les constantes de destruction sont environ deux fois plus élevées aux électrons qu'aux ions. Ceci conduit à l'augmentation, à fort TEL, de  $[TV]_{sat}$ , comme mentionné plus haut. Ceci est un résultat important de ce travail. On peut y voir un effet équivalent à une augmentation du « débit de dose » au sein des traces d'ions lourds, limitant la portée des réactions en chaîne de destruction des *trans*-vinylènes, et diminuant donc la vitesse de destruction.

Dans le polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier, irradié avec des électrons, les insaturations *trans*-vinylènes sont détruites très rapidement. Les rendements radiochimiques de destruction, environ 10 fois supérieurs à ceux observés dans les autres PEs, signent la mise en place de réactions en chaîne.

### Effet de la dose et du TEL sur les vinyles

Les précédentes études à faible TEL sur le PE font généralement apparaître une consommation rapide et importante des vinyles structuraux. Les vinyles, initialement absents du PE pur et de tous les PEs étudiés au cours de cette thèse, sont créés sous irradiation. C'est un résultat nouveau. Lors des irradiations sous faisceaux d'électrons, la concentration en vinyles augmente lorsque la dose augmente, puis sature. La valeur à saturation,  $[V]_{sat}$ , dépend de la concentration initiale en *trans*-vinylènes,  $[TV]_0$  :  $[V]_{sat}$  augmente lorsque  $[TV]_0$  augmente. Dans le PE pur,  $[V]_{sat}$  est faible :  $0,013 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Ceci explique la décroissance des vinyles reportée très abondamment dans la littérature, puisque les polymères commerciaux qui avaient été utilisés contenaient des teneurs natives en vinyles bien plus élevées [8].

Les valeurs du rendement radiochimique initial,  $G_V(0)$ , augmentent lorsque le TEL augmente. Cette évolution est en adéquation avec les résultats précédents ayant permis d'établir la dépendance de la création des vinyles avec la densité d'excitations. Dans les PEs irradiés sous faisceaux d'ions  $^{20}\text{Ne}^{9+}$ , la saturation de la concentration en vinyles n'est pas atteinte, bien qu'un ralentissement net de la création soit observé. La valeur à saturation estimée est bien plus importante que pour les irradiations à faible TEL. Les constantes de destruction sont environ 3,5 fois plus élevées aux électrons qu'aux ions. On retrouve ici, amplifié, ce que l'on avait observé pour la *trans*-vinylène.

La création des vinyles dans le PEs reste réduite. Les valeurs des rendements radiochimiques de création, à dose nulle sont 10 à 20 fois inférieures à la valeur du rendement radiochimique à dose nulle des *trans*-vinylènes dans le PE pur.

### Emission moléculaire

Seule l'émission de  $\text{H}_2$  a été étudiée. Afin de déterminer l'influence de la concentration en *trans*-vinylènes dans le PE sur l'émission de  $\text{H}_2$ , tous les PEs disponibles ont été irradiés à faibles doses avec des rayons gamma de 1,2 MeV. Ces irradiations ont été effectuées en ampoules scellées et le mélange gazeux résultant a été analysé hors faisceau. En parallèle, un échantillon de PE pur a été irradié sous faisceau d'électrons, à des doses assez élevées pour atteindre la saturation en émission gazeuse. La première expérience permet de relier la concentration initiale en TV,  $[TV]_0$ , au rendement radiochimique initial d'émission d'hydrogène,  $G_{\text{H}_2}(0)$ .  $G_{\text{H}_2}(0)$  diminue lorsque  $[TV]_0$  augmente. Cette évolution démontre

l'efficacité des insaturations TV dans la radio-stabilisation du PE irradié à faible TEL. Le suivi de l'émission de  $H_2$  dans le PE pur, irradié sous faisceaux d'électrons, à des doses élevées, montre que  $G_{H_2}$  diminue lorsque la dose augmente, puis sature, en accord avec les résultats de T. Seguchi [9].

Les mêmes expériences que ci-dessus ont été réalisées avec des ions lourds et les résultats obtenus sont parallèles à ceux cités ci-dessus.

Les valeurs des rendements radiochimiques d'émission de  $H_2$  dans le PE pur irradié en atmosphère inerte sont plus élevées que celles habituellement données dans la littérature. Ceci s'explique, d'une part par l'absence d'insaturations dans le PE étudié ici, d'autre part par l'utilisation de doses réduites pour la détermination de  $G_{H_2}(0)$ .

Le principal résultat de cette étude concerne la comparaison entre 1) l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la concentration en TV radio-induites dans le PE pur et 2) l'évolution de  $G_{H_2}(0)$  en fonction de la concentration en TV insérées chimiquement. A fort TEL, la superposition de ces deux courbes jusqu'à la concentration à saturation,  $[TV]_{sat}$ , montre que la contribution des TV dans la piégeage d'énergie est prédominante. A faible TEL, les deux évolutions sont superposées jusqu'à une concentration en TV voisine de  $0,2 \text{ mol.kg}^{-1}$ , puis se disjoignent. Cet écart à dose élevée n'est pas bien compris. Ceci dit, quel que soit le TEL, notre étude montre, pour la première fois, le rôle prépondérant des *trans*-vinylènes comme centres récepteurs des transferts d'énergie.

L'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose d'irradiation dans des polymères contenant initialement des C=C a été étudiée lors d'irradiations sous faisceaux d'ions. Comme dans le PE pur, le rendement radiochimique d'émission de  $H_2$  diminue lorsque la dose augmente. Toutefois, la diminution est plus lente en présence de C=C *trans*-vinylènes initiales. On observe même une tendance, certes très faible, à la diminution quand la concentration native en *trans*-vinylènes est supérieure à la valeur à saturation et que, en conséquence, la concentration en *trans*-vinylènes diminue lorsque la dose augmente. Ce résultat n'est pas attendu (on attend plutôt une légère augmentation de  $G_{H_2}$ ) et est en fait difficile à expliquer. Nous ignorons si le même effet a lieu pour des irradiations à faible TEL, faute de résultats dans ces conditions.

### Modélisation des résultats expérimentaux

Afin de compléter notre étude et de comprendre les phénomènes impliqués dans la radio-stabilisation du PE par les C=C *trans*-vinylènes, nous avons proposé plusieurs modèles pour décrire et/ou expliquer la chimie sous rayonnements du PE pur et des PE. Cet effort de modélisation n'a été appliqué qu'aux résultats issus des irradiations avec des électrons. En effet, tous nos modèles supposent une répartition homogène des défauts dans le matériau. Or, le dépôt d'énergie par les ions étant très hétérogène, la répartition des excitations dans le matériau l'est tout autant, et il en est de même pour les défauts créés. Ces modèles sont, soit phénoménologiques, soit de type cinétique chimique, c'est-à-dire considérant des réactions chimiques entre espèces. Trois modèles phénoménologiques sont utilisés pour le suivi de  $G_{H_2}$  et de  $G_{TV}$  en fonction de la concentration en *trans*-vinylènes. Les modèles dédiés à l'étude de  $G_{H_2}$  intègrent systématiquement l'existence d'une sphère de protection active, autour d'une insaturation, dans laquelle les groupements méthylènes sont radio-stabilisés. Le rendement radiochimique d'émission d'hydrogène dans un polymère contenant une concentration donnée en *trans*-vinylènes est alors relié au rendement radiochimique d'émission de  $H_2$  dans le PE pur vierge par une loi de Poisson. Seule la loi d'évolution des *trans*-vinylènes avec la dose différencie les modèles. Dans le premier modèle, l'évolution des *trans*-vinylènes est définie par une création d'ordre 0 et une destruction d'ordre 1. Le deuxième modèle propose une création de *trans*-vinylènes suivant une loi de Poisson comme définie ci-dessus. Le troisième modèle est une combinaison des deux modèles précédents. Dans ce dernier modèle, nous avons également considéré que la destruction d'une insaturation *trans*-vinylène conduisait systématiquement à la création d'une réticulation.

Seul le troisième modèle décrit assez bien les évolutions des rendements radiochimiques des *trans*-vinylènes et de  $H_2$  dans le PE pur irradié avec des faisceaux d'électrons. Le volume radio-stabilisé par une insaturation est alors équivalent à 70 molécules d'éthylène ( $C_2H_4$ ), et la constante de vitesse de destruction des C=C *trans*-vinylènes vaut alors  $2,94.10^{-7} \text{ Gy}^{-1}$ . Elle correspond à la moitié de la valeur obtenue en considérant une création d'ordre 0 et une destruction d'ordre 1. La prédiction du rendement de réticulations est en très bon accord avec l'estimation expérimentale. Ce même modèle appliqué à un PE contenant initialement  $2,39 \text{ mol.kg}^{-1}$  de TV, avec le même volume radio-stabilisé et la même cinétique de destruction, décrit un peu moins bien l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose. Les



rendements prédits, à dose nulle, d'émission d'hydrogène et de réticulations (seules données expérimentales que nous avons) sont singulièrement en désaccord avec l'expérience.

Nous n'avons proposé qu'un modèle de cinétique chimique. Ce modèle intègre un mécanisme impliquant une réaction en chaîne des radicaux alkyles sur le polymère, un piégeage des excitations électroniques par les insaturations *trans*-vinylènes et une destruction de ces insaturations conduisant exclusivement à des réticulations. Le volume radio-stabilisé par une insaturation est alors équivalent à 92 molécules de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Les résultats des irradiations du PE pur, en termes de concentrations en TV et d'émission d'hydrogène, sont bien décrits par ce modèle. En revanche, comme dans le cas des modèles phénoménologiques présentés plus haut, l'évolution de [TV] dans un PE portant initialement 2,39 mol.kg<sup>-1</sup> de C=C TV est moins bien décrite par ce modèle : la destruction des C=C prévue par le modèle est plus lente que celle observée expérimentalement. Et pour des rendements à dose nulle d'émission d'hydrogène et de réticulations, le désaccord modèle/expérience mentionné plus haut pour le modèle phénoménologique subsiste ici.

Au moins pour le PE pur, et malgré les difficultés à reproduire l'expérience pour un polymère avec une très forte teneur en insaturations natives, le modèle proposé est, à notre connaissance, le premier à décrire de manière cohérente les évolutions en fonction de la dose des rendements de formation des *trans*-vinylènes, de l'hydrogène et des réticulations.

### Les perspectives

Du fait de l'accessibilité réduite aux installations d'irradiation et du temps limité d'une thèse, de nombreuses expériences intéressantes n'ont pas pu être réalisées. Toutefois, les polymères d'intérêt étant disponibles, leur comportement sous rayonnements ionisants sera étudié ultérieurement. L'accent sera mis sur les PEs dont les concentrations initiales, [TV]<sub>0</sub>, sont proches ou supérieures aux valeurs à saturation. Les évolutions de l'émission de H<sub>2</sub> et des *trans*-vinylènes en fonction de la dose seront étudiées lors des irradiations aux électrons, sous atmosphère inerte et à température ambiante. Par ailleurs, des irradiations à très basse température, où la mobilité à longue distance des radicaux est gelée, devraient permettre de déterminer l'apport relatif des espèces réactives dans le comportement des *trans*-vinylènes.

De plus, il faudra prendre le temps de déconvoluer les spectres obtenus au cours de cette thèse afin de caractériser le comportement des *trans-trans*-diènes dans les PEs soumis aux rayonnements ionisants. Cela permettra d'affiner les modèles cinétiques proposés.

Les modèles phénoménologiques et cinétique proposés ci-dessus et adaptés à la description des résultats relatifs au PE pur ne conviennent pas à la description des résultats du PE 2,39 mol/kg. Le modèle cinétique, relativement simple, développé pour le cas des irradiations à faible TEL, est une bonne base pour décrire le comportement de PEs, mais il reste à affiner. Pour cela, il faudra peut-être y intégrer la contribution d'autres défauts radio-induits, ou changer des hypothèses sur la voie de formation des réticulations et/ou de destruction des TV. Mesurer l'évolution de  $G_{H_2}$  en fonction de la dose, pour des irradiations à faible TEL, et pour des concentrations natives en *trans*-vinylènes supérieures à la concentration à saturation, est essentiel. Si, comme dans le cas des ions, c'est une diminution et non pas une augmentation qui est observée, cela nous obligera à repenser assez en profondeur les hypothèses faites pour décrire la chimie sous rayonnements du polyéthylène.

Enfin, le polybutadiène 1,4-*trans*-stéréorégulier, très concentré en insaturations, a été irradié avec des faisceaux d'électrons. Il serait intéressant de comparer les résultats de ces irradiations avec ceux qui seraient obtenus avec des ions lourds, tant en termes d'émission gazeuse qu'en termes de modifications chimiques dans le matériau.

## Bibliographie

1. Partridge, R.H., *Excitation Energy Transfer in Alkanes. III. Radiation Chemistry of Alkane Polymers*. The Journal of Chemical Physics, 1970. **52**(5): p. 2501-2510.
2. Partridge, R.H., *Energy Transfer in Polymers*. The Radiation Chemistry of Macromolecules, 1972. **1**(3): p. 25-54.
3. Doi, Y., et al., *Hydrogenation of polybutadienes. Microstructure and thermal properties of hydrogenated polybutadienes*. Macromolecules, 1986. **19**(9): p. 2409.
4. Bouquerel, A., *Etude par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier des effets d'irradiation sur le polyéthylène*. Stage DEA Sciences des Matériaux, 1994.
5. Patel, G.N., Journal of Polymer Science, Polymer Physics edition, 1975. **13**: p. 351-359.
6. Gaté, C., *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 1997.
7. Mélot, M., *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et de molécules de cyclohexane isolées en matrice*. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2003.
8. Dole, M., D.C. Milner, and T.F. Williams, *Irradiation of Polyethylene. II. Kinetics of Unsaturation Effects*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**: p. 1580-1588.
9. Seguchi, T., *Mechanisms and kinetics of hydrogen yield from polymers by irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **185**(1-4): p. 43.

## Annexes

### 1. Annexe 1 : Modélisation des signaux de spectrométrie de masse CIGALE

Pour ajuster mathématiquement les évolutions en fonction du temps des signaux de spectrométrie de masse des gaz hélium et dihydrogène, nous avons fait deux hypothèses :

- Aucune interaction n'a lieu entre les deux gaz : tout se passe comme si les comportements des gaz étaient indépendants. Nous pouvons donc modéliser indépendamment les signaux des deux types d'ions ;
- L'adsorption des gaz sur les parois est négligée.

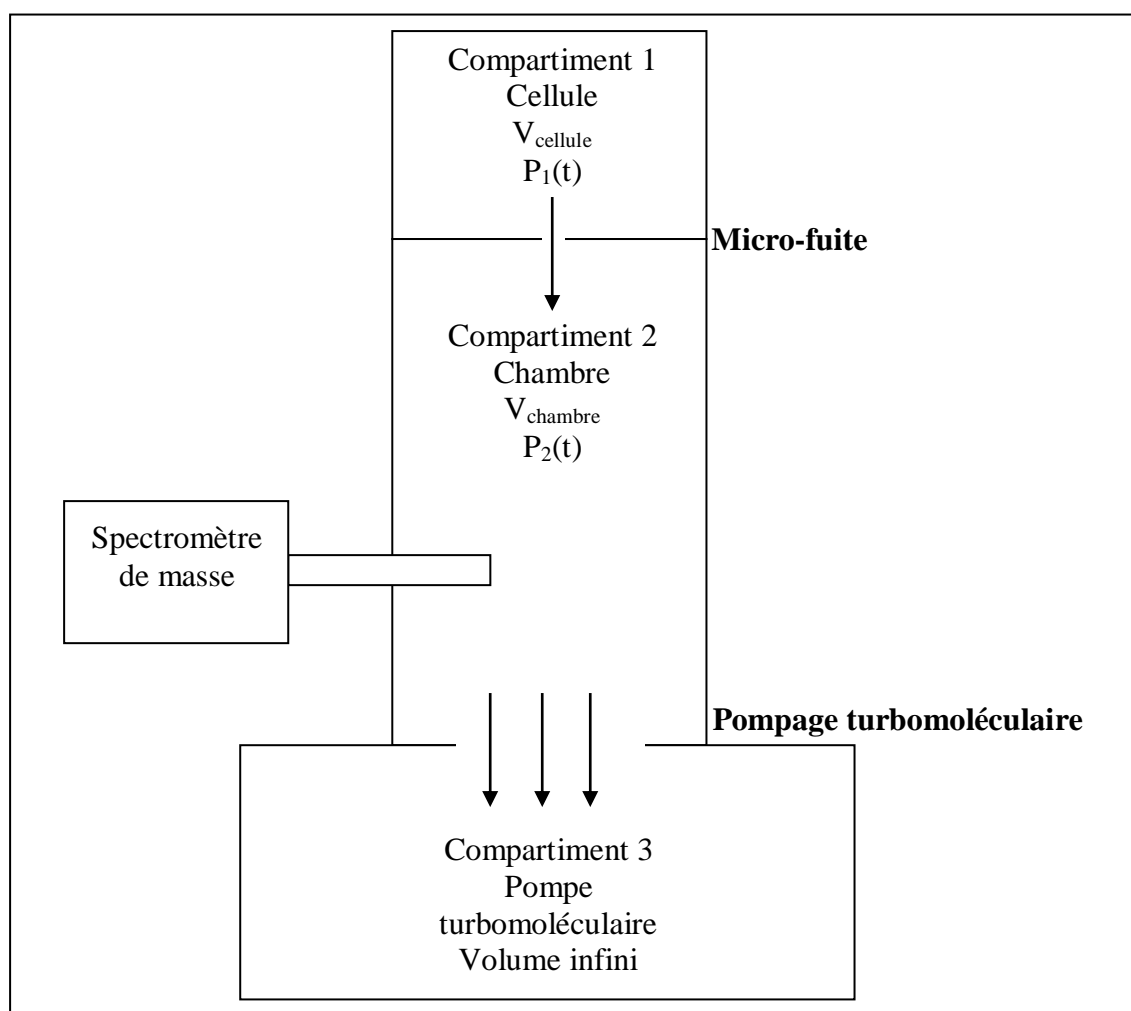


Figure 1-1 : Schéma du montage pour la modélisation des évolutions des pressions en gaz dans la cellule,  $P_1(t)$ , et dans la chambre,  $P_2(t)$ .

Nous avons schématisé le montage avec trois compartiments, le premier contenant initialement les gaz (la cellule), le deuxième relié au premier par une micro-fuite (la chambre), le troisième de volume infini (la pompe turbomoléculaire) qui permet de faire tendre la pression vers 0 à l'infini dans le deuxième compartiment (*Figure 1-1*).

Considérons un gaz quelconque. L'évolution de sa pression dans les compartiments 1 et 2 est décrite par les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = -\lambda \cdot P_1(t) + \lambda \cdot P_2(t)$$

$$\frac{dP_2(t)}{dt} = \lambda \cdot P_1(t) - \lambda \cdot P_2(t) - \mu \cdot P_2(t) = \lambda \cdot P_1(t) - (\lambda + \mu) \cdot P_2(t)$$

$\lambda$  est la conductivité de la micro-fuite entre les compartiments 1 et 2,  $\mu$  est la conductivité entre les compartiments 2 et 3.

Ces deux équations différentielles sont couplées. Nous pouvons écrire ce système d'équations sous la forme :

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = A \cdot \vec{P}$$

$A$  est la matrice :

$$A = \begin{pmatrix} -\lambda & \lambda \\ \lambda & -(\lambda + \mu) \end{pmatrix}$$

$\vec{P}$  est le vecteur ou la matrice colonne :

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix}$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$\vec{P}(t) = e^{A \cdot t} \cdot \vec{P}(0)$$

Ici :

$$\vec{P}(0) = \begin{pmatrix} P_{cellule} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Pour résoudre le système, il faut diagonaliser la matrice  $A$  :

$$e^A = S \cdot e^D \cdot S^{-1}$$

$D$  est la matrice  $A$  diagonalisée, avec  $x_1$  et  $x_2$  les valeurs propres de  $A$  :

$$D = \begin{pmatrix} x_1 & 0 \\ 0 & x_2 \end{pmatrix}$$

Les valeurs propres  $x_1$  et  $x_2$  de  $A$  sont telles que :

$$\text{Det}(A) = \text{Det} \begin{pmatrix} -\lambda - x & \lambda \\ \lambda & -(\lambda + \mu) - x \end{pmatrix} = 0$$

Les deux solutions sont négatives et  $x_1 < x_2 < 0$  :

$$x_1 = \frac{-(2 \cdot \lambda + \mu) - \sqrt{4 \cdot \lambda^2 + \mu^2}}{2}$$

$$x_2 = \frac{-(2 \cdot \lambda + \mu) + \sqrt{4 \cdot \lambda^2 + \mu^2}}{2}$$

Calculons les deux vecteurs propres associés  $\vec{u}_1$  et  $\vec{u}_2$  :

$$\vec{u}_1 = \begin{pmatrix} s_1 \\ t_1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_2 = \begin{pmatrix} s_2 \\ t_2 \end{pmatrix}$$

Le couple de solutions est :

$$\vec{u}_1 = a_1 \cdot \begin{pmatrix} \lambda \\ x_1 + \lambda \end{pmatrix}$$

$$\vec{u}_2 = a_2 \cdot \begin{pmatrix} \lambda \\ x_2 + \lambda \end{pmatrix}$$

Où :

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 + (x_1 + \lambda)^2}}$$

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 + (x_2 + \lambda)^2}}$$

Alors :

$$S = \begin{pmatrix} a_1 \cdot \lambda & a_2 \cdot \lambda \\ a_1 \cdot (x_1 + \lambda) & a_2 \cdot (x_2 + \lambda) \end{pmatrix}$$

Et :

$$S^{-1} = \frac{1}{\text{Det}(S)} \cdot \begin{pmatrix} a_2 \cdot (x_2 + \lambda) & -a_2 \cdot \lambda \\ -a_1 \cdot (x_1 + \lambda) & a_1 \cdot \lambda \end{pmatrix}$$

Nous pouvons alors calculer  $e^A$  :

$$e^A = S \cdot \begin{pmatrix} e^{x_1} & 0 \\ 0 & e^{x_2} \end{pmatrix} \cdot S^{-1}$$

$$e^A = \begin{pmatrix} a_1 \cdot a_2 \cdot \lambda \cdot [(x_2 + \lambda) \cdot e^{x_1} - (x_1 + \lambda) \cdot e^{x_2}] & a_1 \cdot a_2 \cdot \lambda^2 \cdot (e^{x_2} - e^{x_1}) \\ a_1 \cdot a_2 \cdot (x_1 + \lambda) \cdot (x_2 + \lambda) \cdot (e^{x_1} - e^{x_2}) & a_1 \cdot a_2 \cdot \lambda \cdot [(x_2 + \lambda) \cdot e^{x_2} - (x_1 + \lambda) \cdot e^{x_1}] \end{pmatrix}$$

Calculons alors :

$$\vec{P}(t) = e^{A \cdot t} \cdot \vec{P}(0)$$

Soit :

$$P_1(t) = P_{cellule} \cdot a \cdot \lambda \cdot [(x_2 + \lambda) \cdot e^{t \cdot x_1} - (x_1 + \lambda) \cdot e^{t \cdot x_2}]$$

$$P_2(t) = P_{cellule} \cdot a \cdot (x_1 + \lambda) \cdot (x_2 + \lambda) \cdot (e^{t \cdot x_1} - e^{t \cdot x_2})$$

Avec :

$$a = a_1 \cdot a_2$$

Dans l'expression de  $P_2(t)$ ,  $P_{cellule} > 0$ ,  $a > 0$ ,  $(x_1 + \lambda) < 0$  et  $(x_2 + \lambda) > 0$ . Donc nous pouvons écrire :

$$P_2(t) = -B \cdot (e^{\frac{-t}{\tau_1}} - e^{\frac{-t}{\tau_2}})$$

$B > 0$  et :

$$\tau_1 = -\frac{1}{x_1}$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{x_2}$$

Les temps caractéristiques  $\tau_1$  et  $\tau_2$  correspondent respectivement à l'augmentation rapide et à la diminution lente :  $\tau_1 < \tau_2$ . L'intensité du signal sera de la forme :

$$I(t) = B. (e^{\frac{-t}{\tau_2}} - e^{\frac{-t}{\tau_1}})$$

Ici, nous n'avons pas pris en compte le signal résiduel qui constitue la ligne de base. Ajoutons un terme  $F$  (fond) à l'équation précédente :

$$I(t) = B. \left( e^{\frac{-t}{\tau_2}} - e^{\frac{-t}{\tau_1}} \right) + F$$

Pour chaque injection, il faudra déterminer un couple de valeurs de  $B$  car nous injectons deux gaz :

$$I_{He}(t) = B_{He} \cdot \left( e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_2}} - e^{\frac{-(t-t_0)}{\tau_1}} \right) + F_{He}$$

$$I_{H_2}(t) = B_{H_2} \cdot \left( e^{\frac{-(t-t'_0)}{\tau'_2}} - e^{\frac{-(t-t'_0)}{\tau'_1}} \right) + F_{H_2}$$

C'est le rapport des valeurs de  $B$  qui est alors proportionnel au rapport des pressions initiales dans la cellule :

$$\frac{B_{H_2}}{B_{He}} = \beta \cdot \frac{P_{H_2}}{P_{He}}$$

Cependant, l'ajustement des signaux avec cette fonction mathématique n'est pas possible. En effet, le nombre de points est insuffisant dans la phase d'augmentation du signal, en particulier pour l'hélium (*Figure 1-2*). De plus, en comparant avec les deux autres méthodes de détermination de  $P_{H_2}$ , nous avons vérifié que cet ajustement donnait des résultats très différents sur les valeurs des rendements radiochimiques de production d'hydrogène.

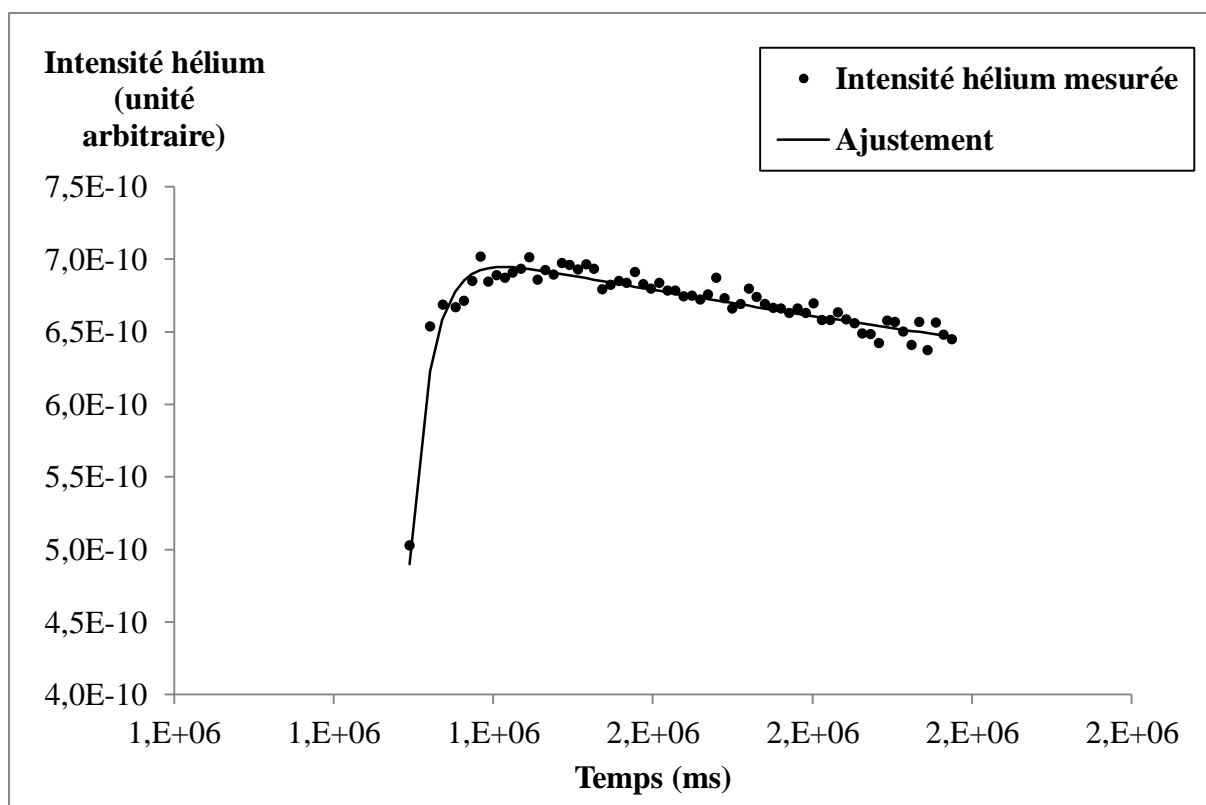


Figure 1-2 : Essai d'ajustement de l'évolution du signal des ions  $\text{He}^+$  avec l'expression mathématique ci-dessus. Le manque de points dans la phase d'augmentation rend l'ajustement peu fiable.

## 2. Annexe 2 : Description du réacteur de polymérisation

Le réacteur en verre de 600 mL utilisé à l'UCCS est un modèle 5100 de Parr Instrument<sup>®</sup>. Il est surmonté d'un couvercle équipé de plusieurs entrées, d'un baromètre, d'une sonde de température et d'un moteur assurant l'agitation mécanique du contenu du réacteur. Ce couvercle est connecté à un circuit fixé sous la hotte qui peut être relié à la rampe vide-argon, à la réserve de toluène de la fontaine à solvants et à la bouteille de gaz contenant le butadiène commercial. La photographie de la Figure 2-1 montre le détail des éléments du couvercle du réacteur.



Moteur assurant la rotation des pales jusqu'à une vitesse de 2000 tr/min

Soupape de sécurité limite 10 bar

Vanne d'injection

Baromètre à aiguilles (0-200 bar) : contrôle de la pression dans le réacteur

Derrière : arrivées de solvants de la fontaine, d'argon de la rampe et de butadiène de la bouteille commerciale



Figure 2-1 : Eléments du couvercle du réacteur en verre de 600 mL. Eléments invisibles sur la photographie : connexion aux cylindres d'injection, circuit de purge des gaz.

Les cylindres d'injection, équipés de deux vannes quart-de-tour, permettent de préparer des solutions sous atmosphère inerte (en boîte à gants) et de les injecter dans le réacteur sans mettre ce dernier au contact de l'air. Le schéma de la Figure 2-2 regroupe les connexions utilisées au cours de la polymérisation du butadiène, ainsi que la vanne d'injection que nous n'avons pas utilisée. Sur ce schéma n'apparaissent pas le système d'agitation, le baromètre et la sonde de température.

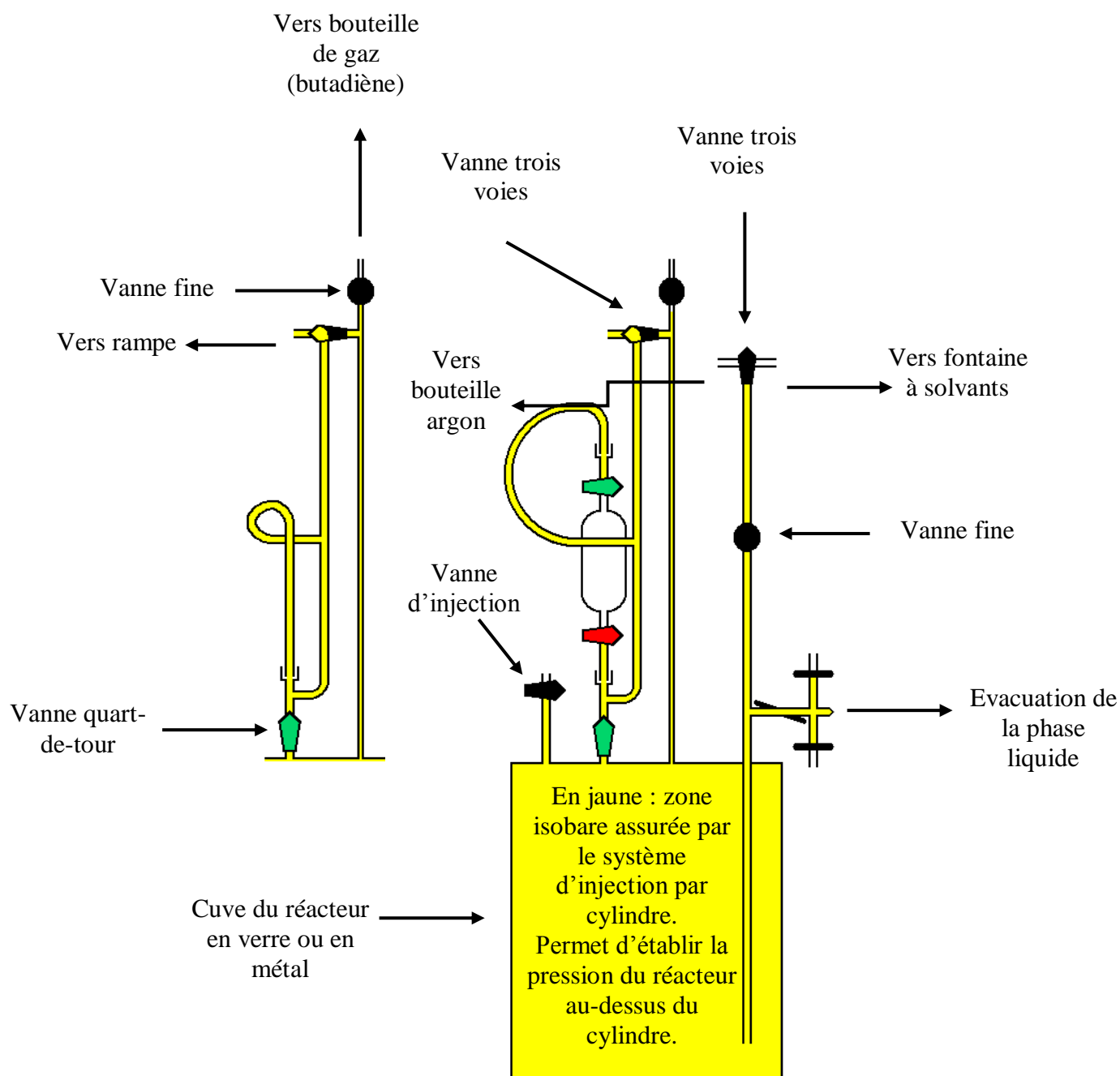


Figure 2-2 : Schéma du montage du réacteur (à droite) et du système d'injection par cylindre, ici sans cylindre (à gauche).

### 3. Annexe 3 : Calcul de [C=C] à partir du taux de C=C

A partir du taux de C=C, il est possible de calculer la concentration en  $\text{mol.kg}^{-1}$  :

$$[C = C] = \frac{n(C = C)}{m(\text{polymère})}$$

$n(C = C)$  est le nombre de moles de C=C et  $m(\text{polymère})$  est la masse de polymère.

Or  $m(\text{polymère}) = m(CH) + m(CH_2) = n(CH) * M(CH) + n(CH_2) * M(CH_2)$

$$\begin{aligned} &= n(Csp^2) * M(CH) + n(Csp^3) * M(CH_2) \\ &= 2 * \frac{Tx(C = C)}{100} * n(C) * M(CH) + \left(1 - 2 * \frac{Tx(C = C)}{100}\right) * n(C) * M(CH_2) \end{aligned}$$

D'où :  $m(\text{polymère}) = n(C) * A$

$$\text{Avec } A = 2 * \frac{Tx(C=C)}{100} * M(CH) + \left(1 - 2 * \frac{Tx(C=C)}{100}\right) * M(CH_2)$$

$A$  s'exprime en  $\text{kg.mol}^{-1}$ .

Nous avons donc :

$$[C = C] = \frac{n(C = C)}{n(C) * A}$$

D'où :

$$[C = C] = \frac{Tx(C = C)}{100 * A}$$

#### 4. Annexe 4 : Résolution analytique de l'équation différentielle de [TV] dans le cas de la création diminuée

La vitesse de création des TV est proportionnelle à la fraction  $f$  de polymère non radio-stabilisée :

$$\frac{dc}{dD} = G_{TV}(c') = G_{TV}(0) * f(c) = G_{TV}(0) * e^{-V \cdot c'}$$

Comme  $c = c' * [C_2H_4]$  :

$$\frac{dc'}{dD} = \frac{G_{TV}(0)}{[C_2H_4]} * e^{-V \cdot c'}$$

$$\frac{dc'}{e^{-V \cdot c'}} = \frac{G_{TV}(0)}{[C_2H_4]} * dD$$

$$\int_{c'_0}^{c'} e^{V \cdot c'} * dc' = \frac{G_{TV}(0)}{[C_2H_4]} * \int_0^D dD$$

$$e^{V \cdot c'} - e^{V \cdot c'_0} = V * \frac{G_{TV}(0)}{[C_2H_4]} * D$$

D'où :

$$c'(D) = \frac{1}{V} * \ln\left(\frac{V * D * G_{TV}(0)}{[C_2H_4]} + e^{V \cdot c'_0}\right)$$

$$c(D) = \frac{[C_2H_4]}{V} * \ln\left(e^{V \cdot c'_0} + \frac{V * D * G_{TV}(0)}{[C_2H_4]}\right)$$

## 5. Annexe 5 : Démonstration des approximations des états quasi-stationnaires pour l'espèce excitée et pour les radicaux alkyles

- AEQS pour l'espèce excitée  $(C_2H_4)^*$

L'équation différentielle décrivant la vitesse d'apparition de l'espèce excitée est :

$$\frac{d[(C_2H_4)^*]}{dt} = k_a * [C_2H_4] - k_c * [(C_2H_4)^*] - k_3 * [(C_2H_4)^*] * [C_2H_2]$$

Les évolutions de  $[C_2H_4]$  et de  $[C_2H_2]$  étant lentes, les termes  $k_a * [C_2H_4]$  et  $k_3 * [C_2H_2]$  sont considérés comme étant constants. L'équation s'écrit alors :

$$\frac{d[(C_2H_4)^*]}{dt} = K_1 - K_2 * [(C_2H_4)^*]$$

Dans l'équation précédente,  $K_1 = k_a * [C_2H_4]$  et  $K_2 = k_c + k_3 * [C_2H_2]$

Avec un changement de variable, l'intégration de cette équation différentielle donne :

$$[(C_2H_4)^*](t) = \frac{K_1}{K_2} * (1 - e^{-K_2*t})$$

Le temps caractéristique de l'augmentation de  $[(C_2H_4)^*]$  est défini par :

$$\tau = \frac{1}{K_2} = \frac{1}{k_c + k_3 * [C_2H_2]}$$

Les valeurs des constantes  $k_c$  et  $k_3$  sont connues ( $1.10^{10} \text{ s}^{-1}$  et  $2,58.10^{10} \text{ kg.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ), et les valeurs de  $[C_2H_2]$  sont comprises entre 0 et  $2,39 \text{ mol.kg}^{-1}$ . Les deux valeurs extrêmes de  $\tau$  sont alors  $1.10^{-10} \text{ s}$  et  $1,39.10^{-11} \text{ s}$ . Ces valeurs sont très petites devant la durée d'un pas d'irradiation (environ une minute). Donc l'AEQS sur l'espèce excitée est valable.

- AEQS pour les radicaux alkyles  $CH$

L'équation différentielle décrivant la vitesse d'apparition du radical alkyle est :

$$\frac{d[CH]}{dt} = 2 * k_c * [(C_2H_4)^*] - 2 * (k_4 + k_5) * [CH]^2$$

D'après l'AEQS sur  $(C_2H_4)^*$  :

$$\frac{d[CH]}{dt} = 2 * k_c * [(C_2H_4)^*]_{AEQS} - 2 * (k_4 + k_5) * [CH]^2$$

La valeur de  $[(C_2H_4)^*]$  est connue et constante d'après l'AEQS :

$$[(C_2H_4)^*]_{AEQS} = \frac{k_a * [C_2H_4]}{k_c * (1 + R_1 * x)}$$

L'équation différentielle peut alors s'écrire :

$$\frac{d[CH]}{dt} = K_3 - K_4 * [CH]^2$$

Où :

$$K_3 = 2 * k_c * [(C_2H_4)^*]_{AEQS}$$

$$K_4 = 2 * (k_4 + k_5)$$

Pour résoudre cette équation différentielle, nous utilisons un changement de variable :

$$K_5 * [CH]^2 = [CH]'^2 \Leftrightarrow \sqrt{K_5} * [CH] = [CH]'$$

Exprimons la dérivée de  $[CH]'$  :

$$\frac{d[CH]'}{dt} = \frac{d}{dt}(\sqrt{K_5} * [CH]) = \sqrt{K_5} * (K_3 - K_4 * [CH]^2)$$

$$\frac{d[CH]'}{dt} = \sqrt{K_5} * K_3 * (1 - K_5 * [CH]^2) = \sqrt{K_5} * K_3 * (1 - [CH]'^2)$$

Où :

$$K_5 = \frac{K_4}{K_3}$$

$$\frac{d[CH]'}{dt} = K_6 * (1 - [CH]'^2)$$

Où :

$$K_6 = \sqrt{K_5} * K_3$$

Résolution de l'équation différentielle :

$$\frac{d[CH]'}{1 - [CH]'^2} = K_6 * dt$$

$$\int_{[CH]'_0}^{[CH]'} \frac{d[CH]'}{1 - [CH]'^2} = \int_0^t K_6 * dt$$

Si  $[CH]'_0 = 0$  (début de l'irradiation) :

$$\frac{1}{2} * \ln\left(\frac{1 + [CH]'}{1 - [CH]'}\right) = K_6 * t$$

$$\frac{1 + [CH]'}{1 - [CH]'} = e^{2*K_6*t}$$

$$1 + [CH]' = (1 - [CH]') * e^{2*K_6*t} = e^{2*K_6*t} - [CH]' * e^{2*K_6*t}$$

$$[CH]' * (1 + e^{2*K_6*t}) = e^{2*K_6*t} - 1$$

$$[CH]' = \frac{e^{2*K_6*t} - 1}{e^{2*K_6*t} + 1} = th(K_6 * t)$$

$$[CH](t) = \frac{th(K_6 * t)}{\sqrt{K_5}}$$

La fonction  $th$  (tangente hyperbolique) est une fonction définie sur l'ensemble des réels, croissante, qui tend vers 1 lorsque  $x$  tend vers  $+\infty$ , dont l'allure est présentée en Figure 5-1. Dans le cas de la radiolyse,  $x$  est toujours positif car  $t$  est positif.

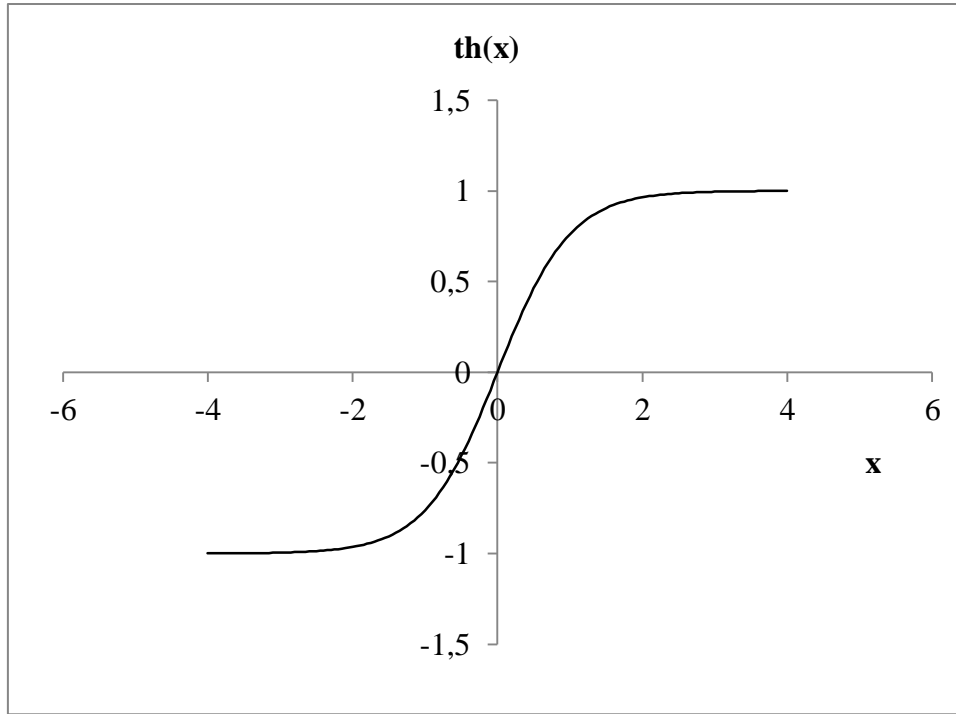


Figure 5-1 : Fonction tangente hyperbolique tracée sur l'intervalle  $[-4 ; 4]$ .

Nous pouvons définir le temps caractéristique  $\tau$  de l'augmentation de  $[CH]$  par  $th(1) = 0,76$ , c'est-à-dire lorsque  $[CH] = 0,76 * [CH]_{sat}$  :

$$th(K_6 * \tau) = th(1) \Leftrightarrow \tau = \frac{1}{K_6} = \frac{1}{\sqrt{K_5} * K_3} = \frac{1}{\sqrt{\frac{K_4}{K_3}} * K_3} = \frac{1}{\sqrt{K_3} * K_4}$$

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{4 * k_c * (k_4 + k_5) * [(C_2H_4)^*]_{AEQS}}}$$

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{4 * k_c * (k_4 + k_5) * \frac{k_a * [C_2H_4]}{k_c * (1 + R_1 * x)}}} = \frac{\sqrt{(1 + R_1 * x)}}{2 * \sqrt{k_a * (k_4 + k_5) * [C_2H_4]}}$$

Si  $x = 0$ , alors  $\tau = 2,46.10^{-2} s$ .

Si  $x = 0,009$  (valeur maximale expérimentale), alors  $\tau = 2,25.10^{-1} s$ .

Ces temps sont très petits devant la durée d'un pas d'irradiation (environ 1 minute). Donc l'approximation des états quasi-stationnaires est valable pour les radicaux alkyles.



**6. Annexe 6 : Article accepté le 15 septembre 2013, publié en décembre 2013**

Ventura A., Chenal T., Bria M., Bonnet F., Zinck P., Ngono-Ravache Y., Balanzat E., Visseaux M., *Trans*-stereospecific polymerization of butadiene and random copolymerization with styrene using borohydrido neodymium/ magnesium dialkyl catalysts, *European Polymer Journal* **2013**, 49(12), 4130-4140.



# Trans-stereospecific polymerization of butadiene and random copolymerization with styrene using borohydrido neodymium/magnesium dialkyl catalysts

A. Ventura<sup>a</sup>, T. Chenal<sup>b,c,d,e,\*</sup>, M. Bria<sup>b,f</sup>, F. Bonnet<sup>b,c,d,e</sup>, P. Zinck<sup>b,c,d,e</sup>, Y. Ngono-Ravache<sup>a</sup>, E. Balanzat<sup>a</sup>, M. Visseaux<sup>b,c,d,e,\*</sup>

<sup>a</sup> CIMAP : Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, CEA-CNRS, BP 5133, 14070 Cedex 5, France

<sup>b</sup> Univ Lille Nord de France, F-5900 Lille, France

<sup>c</sup> ENSCL, UCCS, CCM, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>d</sup> USTL, UCCS, CCM, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>e</sup> CNRS, UMR8181, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

<sup>f</sup> USTL, CCM RMN, F-59000 Villeneuve d'Ascq, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 16 July 2013

Received in revised form 13 September 2013

Accepted 15 September 2013

Available online 25 September 2013

### Keywords:

Stereospecific polymerization

Trans-polybutadiene

Styrene-butadiene copolymer

Rare earths

Microstructure

NMR

## ABSTRACT

The combination of a neodymium borohydride,  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (**1**) or  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$  (**2**), with  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  (BEM), affords an efficient and highly selective (up to 96.7% 1,4-*trans*) catalyst for butadiene polymerization. In the presence of excesses of Mg co-catalyst, polymer chain transfer takes place between neodymium and magnesium, and significant amounts of 1,2-units are observed. When considered for butadiene-styrene statistical copolymerization, the catalytic system based on **2** showed a good ability to produce poly[(1,4-*trans*-butadiene)-*co*-styrene], with strong impact of the Mg/Nd ratio on the yield and on the copolymer microstructure, including the percentage of inserted styrene (up to 16.9 mol%). Whatever the co-monomers concentration the polybutadiene backbone remained 1,4-*trans*. The precise microstructure of the polymers and copolymers was thoroughly analyzed by means of high resolution NMR spectroscopy (900 MHz) and MALDI-ToF spectrometry.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The coordination polymerization of conjugated dienes is a topic of prime importance for numerous industrial applications requiring high performance rubber [1–3]. Whereas synthetic polyisoprene has seen a renewing interest in the polymer chemists' community during the last decade [4], polybutadiene (PB) still reached the highest industrial development. With the aim of obtaining mechanical behavior that can compete with Natural Rub-

ber, research on polybutadienes has been oriented through obtaining highly *cis*-stereoregular polymers, using Ziegler-type catalysts in mild conditions based on transition metals [5–7,1], and rare earths [2,4,8,9]. The *trans*-polymerization of butadiene has been in turn less explored since the pioneer disclosures of Natta [10–12]. It mainly involves catalysts based on metals of the group IV [13,14], group V [15–17], chromium [18,19], iron [20,21], and also late transition metals like rhodium [22] or cobalt [23]. The resulting polymers display good hardness and abrasion resistance [24–27], which motivated the search for the development of new *trans*-selective catalytic systems. Among them, rare earths based catalysts can be efficient in the absence of aluminum co-catalysts, which is of great interest regarding the environmental impact. This is the

\* Corresponding authors at: Univ Lille Nord de France, F-5900 Lille, France.

E-mail addresses: [thomas.chenal@enscl-lille.fr](mailto:thomas.chenal@enscl-lille.fr) (T. Chenal), [marc.visseaux@enscl-lille.fr](mailto:marc.visseaux@enscl-lille.fr) (M. Visseaux).

case for allylic derivatives of the early lanthanides reported by the group of Taube in the middle 1990s. Up to 94% 1,4-*trans*-selectivity in butadiene polymerization was achieved using allyl neodymium complexes as single component catalysts [28], and up to 96% (from Infra Red determination) in the presence of chlorinated additives [29]. More recently, Okuda reported the borate activation of a mixed La/Al half-metallocene to yield 90–91.9% *trans*-polybutadiene [30]. Using rare earths pre-catalysts supported by bulky hetero-element ligands, associated to a combination of an aluminum co-catalyst and a boron activator, Cui et al. obtained *trans*-stereoregular (ca. 91%) polybutadienes [31,32]. It is noteworthy that compared to transition metals based catalysts, the afore-mentioned catalysts based on rare earths led to *trans*-PB with narrower dispersity, and thus a higher degree of control of the catalysis.

We disclosed in these recent years a very efficient catalytic system for the polymerization of isoprene, based on the combination of the borohydride  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  as pre-catalyst with a magnesium dialkyl, which afforded a polymer with a high degree of *trans*-stereoregularity [33,34], along with a good control of macromolecular data. To our knowledge, regarding the *trans*-selective polymerization of butadiene, Mg dialkyl has been scarcely reported as co-catalyst associated with neodymium versatate [35], alkoxide/aryloxide [36], constrained geometry half-sandwich [37], and more recently with a phosphazene derivative of this lanthanide element [38]. Due to the importance of rare earths compounds in butadiene polymerization catalysis and related applications, and considering the little number of *trans*-selective catalysts by comparison with the *cis*-selective ones, we aimed to explore the potential of the above mentioned borohydride Nd/Mg combination towards the polymerization of butadiene. Such study was also of particular interest since the selectivity is not necessarily transposable from isoprene to butadiene [18,20,38].

The insertion of styrene into polydienes is a good way to reinforce industrial materials [1]. Coordinative butadiene-styrene random copolymerization using lanthanide-based catalysts was developed in this frame in the last two decades and it afforded mostly copolymers with styrene inserted into a *cis*-regular polydiene backbone [39–43]. Similar copolymers having *trans*-polydiene arrangement were much less reported [13,36]. Using a neodymium-based organometallic pre-catalyst associated with an equivalent amount of dialkylmagnesium reagent, up to 32% molar styrene was randomly inserted into polyisoprene without modifying the *trans*-stereoregularity of the polyisoprene backbone [44]. In chain transfer copolymerization conditions, i.e. in excess of Mg co-catalyst, the styrene was inserted at a 49% molar ratio [45].

In this paper we describe the application of the dual borohydride Nd/Mg catalytic system to the homo-polymerization of butadiene, and its co-polymerization with styrene. The influence of different parameters was considered: the amount of the magnesium dialkyl and the reaction temperature for homopolymerization; the monomers feed and the amount of magnesium dialkyl for copolymerization. To our knowledge, the *trans*-selectivity obtained is one of the highest observed for a rare earth catalyst, along with fair control over the macromolecular data with equi-

molar amounts of Mg dialkyl. Rare examples of poly(1,4-*trans*-butadiene-co-styrene) were received in copolymerization conditions, containing up to ca 17 M% of inserted styrene.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

All operations were carried out in a glove box or using Schlenk techniques. Toluene (Chem-Lab; 99.5%) was purified through alumina column (Mbraun SPS), degassed by argon bubbling, dried on molecular sieves (4 Å) and stored in the glove box at room temperature. Butadiene (Linde; 99.5%) was purified by neutralizing protic impurities with a solution of  $\text{Mg}^n\text{BuEt}$  (abbreviated as BEM) in toluene and then distilled from the mixture and stored in a gas cylinder at room temperature. Styrene (Acros; stabilized with 4-*tert*-butylcatechol, 99%) was dried with  $\text{CaH}_2$  for three days, then degassed using the freeze–pump–thaw method, distilled under vacuum, and finally stored over molecular sieves (3 Å), in the glove box, at  $-24^\circ\text{C}$ . BEM (Texas Alkyls; 20 wt% in heptane),  $\text{Mg}^n\text{Bu}_2$  (Aldrich; 1.0 M in heptane), pentamethylcyclopentadiene  $\text{Cp}^*\text{H}$  (Aldrich; 95%), 9-benzhydrylidene-10-anthrone (Acros; 95%), were used as received and stored in the glove box at room temperature. Technical methanol (P. Brabant), HCl solution (34 wt% in water) and 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) (Aldrich) were used as received and stored at room temperature.

The pre-catalyst  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (**1**) was synthesized from  $\text{NdCl}_3(\text{THF})_3$  as reported in the literature [46,47] and it was stored in a glove box at room temperature. The half-sandwich  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$  (**2**) was synthesized *in situ* by using the B/A route [48], i.e. adding  $\text{Cp}^*\text{H}$  on the **1**/BEM catalytic system, and not isolated. Alternatively, ionic metathesis from **1** and following the procedure described in previous works [46], afforded a complex (**2'**) that was isolated and stored in the glove box at room temperature. This compound has two THF molecules per Nd atom when freshly isolated [34], but we observed that it displayed a propensity to desolvate and clusterize [49], affecting the THF amounts and solubility properties. As an example,  $^1\text{H}$  NMR integration in  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  gave  $\text{Cp}^*\text{-Nd}(\text{BH}_4)_{1.9}(\text{THF})_{0.6}^1$  for the batch **2'**.

### 2.2. Butadiene polymerization

In a typical example (run 1), in a glove box, a desired amount of pre-catalyst **1** (40.5 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ) was introduced into a preparation tube with 5 mL of toluene, and shaken until dissolution. Then were added to the blue solution  $\text{Cp}^*\text{H}$  (13.6 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ), BEM (55.2 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ) and a few amount of a 20% butadiene solution in toluene (2 drops). One fifth (20  $\mu\text{mol}$ ) of the resulting green solution was weighed in a polymerization tube equipped with

<sup>1</sup> The deviation from a  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_{0.6}$  formula was attributed to the difficulty of properly integrate the signals due to paramagnetism of the lanthanide metal.

a magnetic bar. The complement of BEM was then added (10  $\mu\text{mol}$ ) to reach the desired Mg/Nd ratio. After addition of the 20% butadiene solution in toluene (5.41 g, 20 mmol) and filling up to 11.5 mL with toluene, the polymerization tube was sealed and removed from the glove box. Alternatively (run 9), the pre-catalyst **2'** (8.6 mg, 20  $\mu\text{mol}$ ) was introduced into a 100 mL glass Schlenk tube equipped with a magnetic bar. Then BEM (15  $\mu\text{L}$ , 20  $\mu\text{mol}$ ) and toluene (10 mL) were added to the Schlenk tube via a micro-syringe and a syringe, respectively. After closure, the Schlenk tube was removed from the glove box and frozen by liquid nitrogen. Butadiene (1.1 g, 20 mmol) was condensed into the frozen solution, through a septum. Whatever the preparation method, the solution was heated to the reaction temperature and maintained under constant magnetic stirring for the desired reaction time. Meantime, a solution of 20 mg of BHT as stabilizing agent dissolved into 10 mL of toluene was degassed by argon bubbling. At the end of the reaction time, the degassed BHT solution was added to the resulting solution, under constant magnetic stirring and argon flush, to quench the polymerization. The white powder was precipitated into 100 mL of cold methanol, filtered and dried under vacuum for 12 h (yield = 96%, run 1).

Polymerization batch dedicated to  $^{13}\text{C}$  NMR end-group determination: 80  $\mu\text{mol}$  of **2'** were used with 200  $\mu\text{mol}$  of BEM, other conditions being identical to previously described. The yield of this run was 41%. The SEC analysis (uncorrected, PS standards) of the resulting polymer gave a number average molecular weight of 7000 g/mol ( $\bar{D}$  = 1.40) and the  $^{13}\text{C}$  NMR analysis was sufficiently accurate to identify all signals, including those corresponding to end-groups, and to the usual regio-irregularities.

### 2.3. Butadiene-styrene copolymerization

The butadiene-styrene copolymerization was performed in the same reactor as for butadiene homopolymerization. The same procedure as previously described was used, but in addition, styrene (2.1 g, 20 mmol, run 16 given as an example) was incorporated into the Schlenk tube just after the toluene. The toluene quantity was adjusted to fulfill the total volume of 11.5 mL, whatever the butadiene and styrene amounts.

Copolymerization batch dedicated to MALDI-ToF analysis: pre-catalyst **1** (40.5 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Cp}^*\text{H}$  (13.6 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Mg}(\text{nBu})_2$  (150  $\mu\text{L}$ , 150  $\mu\text{mol}$ ), butadiene (1.1 g, 20 mmol), styrene (2.1 g, 20 mmol) and toluene (filled up to 11.5 mL of total volume). The dialkylmagnesium compound was chosen in order to initiate polymerization with only one type of alkyl group (butyl). The sealed polymerization Schlenk was heated up to 50  $^\circ\text{C}$  and magnetically stirred for 15 min. A solution of 9-benzhydrylidene-10-anthrone (90 mg, 250  $\mu\text{mol}$ ) dissolved into dry toluene (2.5 mL) was added to the resulting solution, under constant magnetic stirring and argon flush. This compound was used to tag the living chains with a functional group in order to allow a better detection by MALDI-ToF technique. At the time of addition, the light green solution turned to black and rapidly to dark green. Precipitation into 100 mL of cold methanol afforded a pale yellow

powder, which was filtered, washed again with methanol, and dried under vacuum for 12 h.

### 2.4. Polymer characterization

Homo and copolymers were characterized by liquid  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy for microstructure determination, and by size exclusion chromatography (SEC) for the number-average molecular weight and the dispersity determination. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 instrument at 300 K, in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  for polybutadiene and poly(butadiene-*co*-styrene), respectively. Calibration peaks for these solvents are 7.26 ppm ( $^1\text{H}$ ) and 77.36 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) for  $\text{CDCl}_3$ , and 5.91 ppm ( $^1\text{H}$ ) and 74.2 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) [51] for  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ . One polybutadiene sample was also analyzed on a Bruker Avance III 900 instrument at 900 MHz (300 K,  $\text{CDCl}_3$ ). SEC analyses were performed in THF at 40  $^\circ\text{C}$  (1 mL  $\text{min}^{-1}$ ) with a Waters apparatus, calibrated with polystyrene standards, and composed of a Waters SIS HPLC pump, a Waters 410 refractometer, and Waters Styragel columns (HR2, HR3, HR5 and HR5E). MALDI-ToF measurements were performed with an Ultraflex II apparatus with positive reflectron MS mode, dithranol matrix, trifluoroacetic acid as cationizing agent and steel target. The obtained spectrum was compared with simulated spectra based on model compounds having a butyl initiator, *n* butadiene motives, *m* styrene motives, a termination derived from the tag used to quench the polymerization and an H atom resulting from the cationization process. Each peak abscissa fitted within 0.1 g/mol of precision between the spectrum and the simulation. The isotopic distributions, based on  $^{13}\text{C}$  natural abundance, fitted within a few percent of relative amounts (see [Supplementary data](#)).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Butadiene homopolymerization

Polymerization experiments were first carried out with  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (**1**) as pre-catalyst. Representative results are gathered in [Table 1](#).

The  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3/\text{BEM}$  catalyst shows a good efficiency vs butadiene polymerization with complete conversion in 2 h at 50  $^\circ\text{C}$  with 1 equiv BEM per Nd (run 1). The average activity of 27,000 g polymer/mol Nd/h is in between the values reported by Liu et al. (ca. 18,000 g polymer/mol catalyst/h) [31] and by Taube (33,000 g polymer/mol Nd/h) [28]. Using a chromium-based pre-catalyst and MMAO, Nakayama et al. synthesized quite perfect 1,4-*trans*-polybutadiene (>99%), but with much lower activity (0.3 kg polymer/mol catalyst/h) [20]. The SEC analysis reveals a monomodal character of the elution peak along with narrow dispersity, which speaks in favour of the uniqueness of active species. One can expect a theoretical  $M_n$  value of 27,000 g/mol considering two chains growing per Nd atom (1 chain growing per alkyl initiating group). This data is in fair accordance with the experimental  $M_n$  value determined by SEC (49,000, run 1) after appli-

**Table 1**Polymerization of butadiene with  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (**1**)/BEM.

Run <sup>a</sup>	[Mg]/[Nd]	Time (h)	Isolated Yield (%)	Selectivity <sup>b</sup> (%)			$M_n^c$ (g mol <sup>-1</sup> ) ( $\bar{D}^d$ )	$(M_n)_{th}^e$ (g mol <sup>-1</sup> )
				1,4- <i>trans</i>	1,4- <i>cis</i>	1,2		
1	1	2	96	95.0	3.5	1.5	49,000 (1.29)	49,000
2	2	2	54	95.5	2.4	2.1	19,000 (1.28)	27,600
3	3	2	16	93.0	2.4	4.6	5500 (1.20)	8200
4	5	2	8	88.0	3.1	8.9	3900 (1.24)	4100
5	5	8	20	89.9	2.1	8.0	3900 (1.43)	10,200
6	5	20	37	90.4	1.3	8.3	5500 (3.00)	18,900
7	10	20	18	80.7	3.5	15.8	3800 (2.90)	9200

<sup>a</sup> Reactions at 50 °C, in 10 mL of toluene; pre-catalyst:  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  20  $\mu\text{mol}$ ; co-catalyst: BEM; [butadiene]/[Nd] = 1000.<sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>c</sup> Number-average molecular weight measured by SEC with reference to PS standards. No correction factor applied.<sup>d</sup> Dispersity index measured by SEC:  $\bar{D} = M_w/M_n$ .<sup>e</sup> Theoretical Number-average molecular weight based on the yield and calculated by reference to the value of run 1, in the absence of Nd/Mg transfer:  $(M_n)_{th} = (M_n)_{run1} \times \text{Yield}/(\text{Yield})_{run1}$ .

cation of a correction factor of 0.5 [52–54]. Interestingly, the catalyst is highly 1,4-*trans*-selective (>95%). This result could be expected by view of previous results in the literature with Ln/Mg catalytic combinations applied to isoprene polymerization, even if the level of selectivity in conjugated dienes polymerization is not necessarily transferable from butadiene to isoprene monomer as previously noticed [18,20,38].

With additional amounts of BEM, the activity severely decreased (runs 2–4, Table 1). The polymer yield falls from 96% (Mg/Nd = 1, run 1) down to 8% (Mg/Nd = 5, run 4) within a 2- hour period. Meanwhile, the 1,4-*trans* selectivity was found to decrease, along with the regular increase of 1,2 defects (up to ca. 8% for 5 equiv Mg, run 4). Regarding the macromolecular data, one could observe that the measured  $M_n$  values are lower than expected on the strict basis of the decrease of conversion. For instance, from run 1 to run 2, and considering only the yield as specified in Table 1, the  $M_n$  should be divided by a 0.96/0.54 factor, reaching the value of 27,600 (column  $(M_n)_{th}$ ).<sup>2</sup> In fact, the measured  $M_n$  is 19,000 for run 2, which is significantly lower than expected. The hypothesis of some chain transfer during the polymerization process between neodymium and magnesium metals [55] can thus be advanced to account for the lowering of the molecular weights. The same reasoning can be made runs 3 and 4 in Table 1, the more the BEM quantity, the shorter the polymer chains. Moreover, dispersities remain in a narrow range, which confirms this interpretation. With longer reaction times (runs 5 and 6) and higher BEM amount (10 equiv, run 7), the process is less controlled as shown by the macromolecular data. It is however worth to be noted that the selectivity remains fairly 1,4-*trans* in that case (15.8% of 1,2-defects, run 7). Similar tendency in terms of evolution of the selectivity with the in-

crease of BEM amounts had been observed with isoprene [56,57]. But the activity of the catalyst did not decrease in such an extent, and the transfer efficiency was close to 100%, which marks here clear differences in behavior between isoprene and butadiene.

With a pre-catalyst having one  $\text{Cp}^*$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) ligand in the coordination sphere of the metal, the system was slightly less active than with pre-catalyst **1** (runs 8, 10, 11, Table 2, vs runs 1–3, Table 1). This was a bit surprising with regards to previously mentioned isoprene polymerization studies [48,58,59].

A main difference between the two pre-catalysts is the higher *trans*-character of the polymerization when using the half-sandwich (up to 96.7% 1,4-*trans*, run 8) vs **1** as pre-catalyst. This observation corroborates well our previous reports related to isoprene polymerization. For BEM amounts higher than 2 equiv (runs 12–14), and as already encountered with **1**, the activity dramatically decreased: only 24% yield of isolated polymer was obtained in 20 h in the presence of 10 BEM equiv (run 14). The *trans*-selectivity was also strongly affected, as it could be anticipated from the results with pre-catalyst **1**. Running the polymerization at 30 °C (run 15) instead of 50 °C strongly impacted the polymer yield, which was limited to 14% in the former case (same batch of catalyst, run 9). These results are similar to those obtained by Terrier et al. [57] on isoprene polymerization with the catalytic system **1**/BEM. SEC analyses revealed quite narrow SEC traces for little amounts of Mg co-catalyst, but broadening when the BEM quantity was increased (runs 13, 14).  $M_n$  values decreased in general with higher quantities of BEM, which speaks in favour of a certain percentage of transfer reactions, but not in a controlled manner, with a behavior similar to that observed using **1**. This observation is in line with previous butadiene/ethylene Nd/Mg mediated copolymerization studies, in which the chain transfer between the two metals is described to be slow compared to chain propagation [60].

<sup>2</sup> We chose to refer to the  $M_n$  value of run 1 to overcome the PS calibration of the SEC.

**Table 2**Polymerization of butadiene with  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$  (**2**)/BEM.

Run <sup>a</sup>	[Mg]/[Nd]	T (°C)	Isolated yield (%)	Selectivity <sup>b</sup> (%)			$M_n^c$ (g mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}^d$
				1,4- <i>trans</i>	1,4- <i>cis</i>	1,2		
8	1	50	43	96.7	1.9	1.4	47,000	1.38
9 <sup>e</sup>	1	50	70	95.3	3.1	1.6	100,000	1.28
10 <sup>f</sup>	1	50	43	95.0	1.9	1.4	55,000	2.20
11	2	50	43	95.3	2.2	2.5	42,000	1.77
12	3	50	16	91.5	1.7	6.8	6700	1.35
13 <sup>g</sup>	5	50	24	88.7	1.2	10.1	6600	2.60
14 <sup>g</sup>	10	50	18	83.1	1.1	15.8	2500	2.00
15 <sup>e</sup>	1	30	14	96.4	2.0	1.6	34,000	1.20

<sup>a</sup> 2 h reaction in 10 mL of toluene; pre-catalyst:  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$  synthesized *in situ* from  $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  (20  $\mu\text{mol}$ ), 1 equiv  $\text{HCp}^+$  and 0.5 equiv BEM (The polymerization reactions were initially performed with isolated half-sandwich  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$  with  $x = 0.6$  (from  $^1\text{H}$  NMR) but the results were found to strongly depend on the aging of the batch of complex. Actually, this compound is known to desolvate with time, leading progressively to clustering into poorly soluble  $[\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_6$  [49]. In order to overcome the question of the desolvation of the pre-catalyst, we carried out experiments by using a catalyst prepared *in situ* by the B/A route methodology [48]); co-catalyst: BEM; [butadiene]/[Nd] = 1000.

<sup>b</sup> Determined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy,  $\text{CDCl}_3$ .

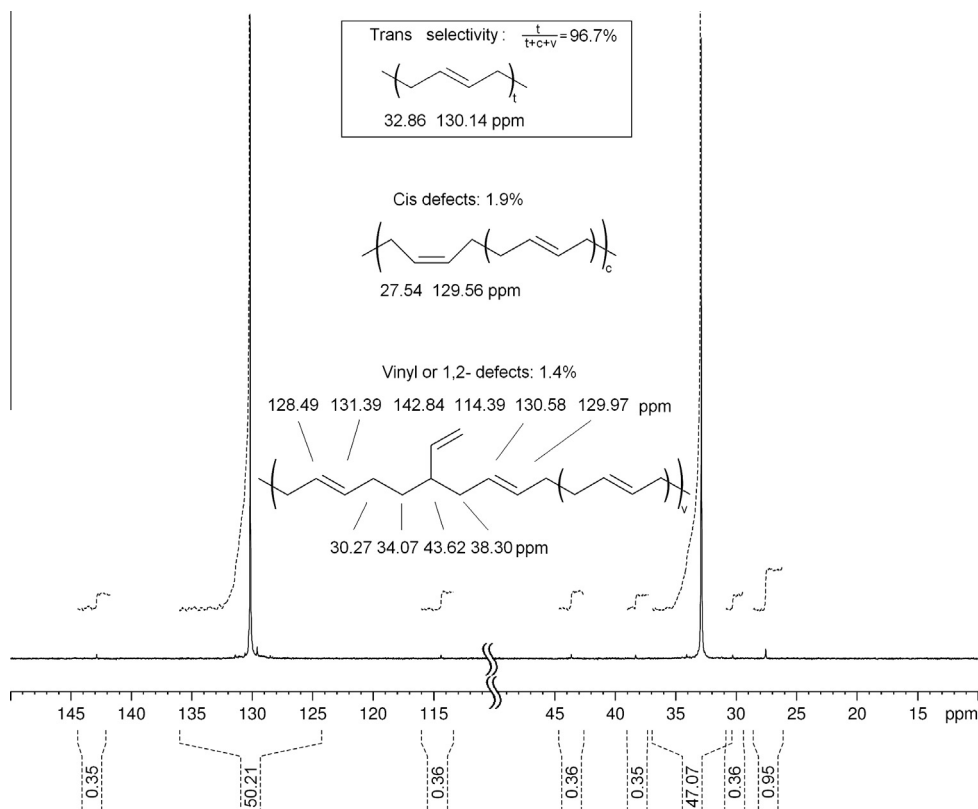
<sup>c</sup> Number-average molecular weight measured by SEC.

<sup>d</sup> Dispersity index measured by SEC:  $\bar{D} = M_w/M_n$ .

<sup>e</sup> Fresh batch of isolated  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$ .

<sup>f</sup> Older batch of isolated  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$ .

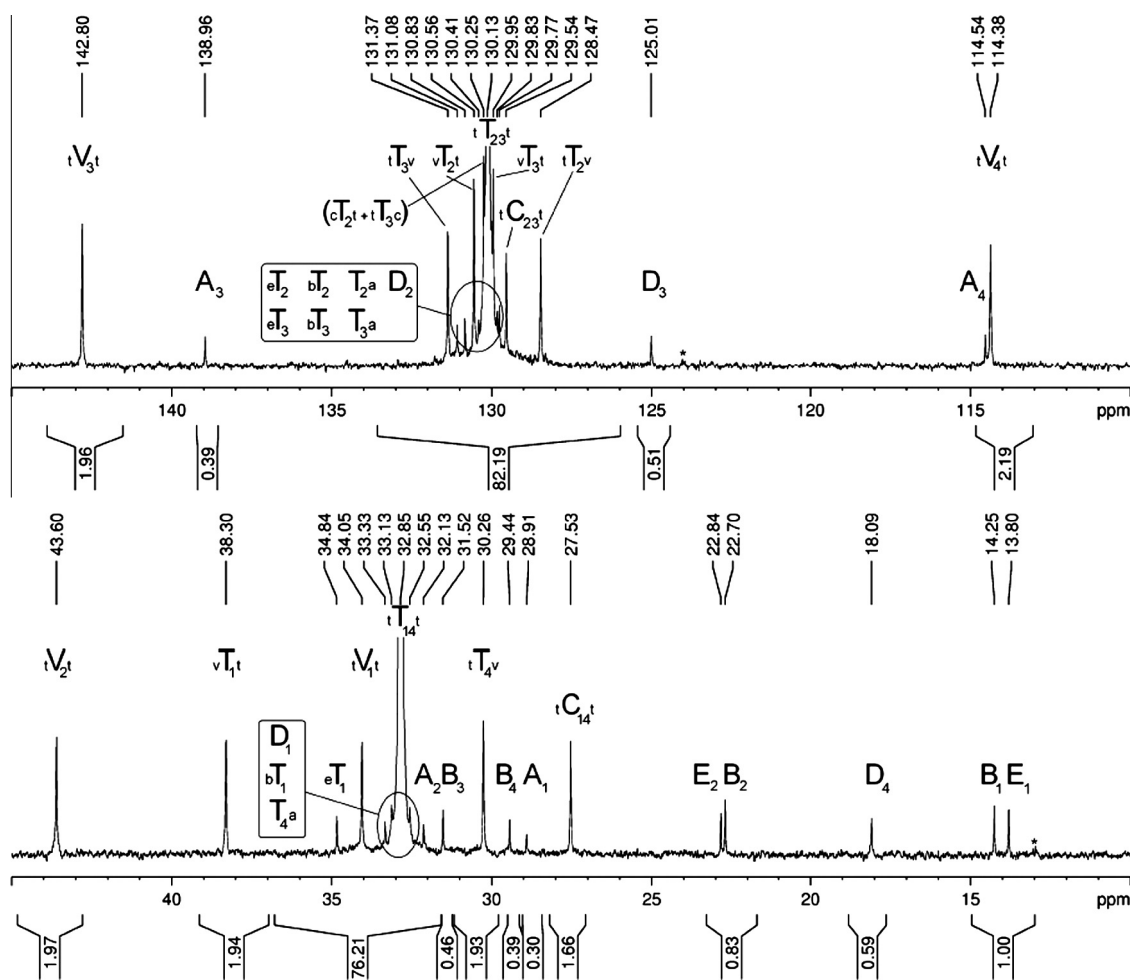
<sup>g</sup> Duration 20 h.

**Fig. 1.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of polymer from run 8 ( $\text{CDCl}_3$ ).

The structural determination of the received polybutadienes was carried out by means of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR analysis, and by careful comparison with data available from the literature.  $^1\text{H}$  NMR spectrum was first recorded at 300 MHz (a typical example is given in Fig. S1, see Supplementary data). From the chemical shift and the shape of

the signal at 5.41 ppm, it was possible to assume that the polymer was highly 1,4-regular, but a precise quantification of the *cis*-/*trans*-ratio required  $^{13}\text{C}$  NMR analysis. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of polybutadiene of run 8 is shown on Fig. 1. The selectivity was calculated from relative integration of the methylene signals at 32.85 (stereo-regular 1,4-





**Fig. 2.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a low  $M_n$  *trans*-polybutadiene with full assignment of signals:  $\text{Csp}^3$  (bottom) and  $\text{Csp}^2$  (top) regions ( $\text{CDCl}_3$ , naming convention for tags, see [Supplementary Data](#)). \* suspected traces of a *cis* configuration for some ethylidene  $[\text{=CH-CH}_3]$  terminal groups.

*trans* polybutadiene), 27.53 (1,4-*cis* defects), and 34.05 or 38.30 ppm (vinyl defects) [61–63].

Careful analysis of the spectrum of a low  $M_n$  ( $2000 \text{ g mol}^{-1}$ ) sample, specially synthesized with Mg/Nd ratio of 2.5 (see details in Section 2) for end-groups analysis, allowed assignment of all signals (see Fig. 2a and b), i.e. corresponding to the microstructure with regio errors (*T trans*, *C cis*, *V vinyl*), but also end-groups coming from initiation by Et or Bu (E and B, respectively), and those resulting from the quenching of the growing chain (D and A) by hydrolysis. The naming convention is given after Makhiyanov [63] and is detailed in the [Supplementary data](#).

An alternative approach for measuring the *trans*-/*cis*-/*vinyl* composition was tentatively made by  $^1\text{H}$  NMR at very high field (900 MHz). The resulting spectrum, reported on Fig. 3, showed clear resonances for each type of motive affording more evidences about the polymer microstructure. To the best of our knowledge, this spectrum displays the best defined  $^1\text{H}$  shapes recorded up to date for a *trans*-polybutadiene [63]. However, the resolution remained

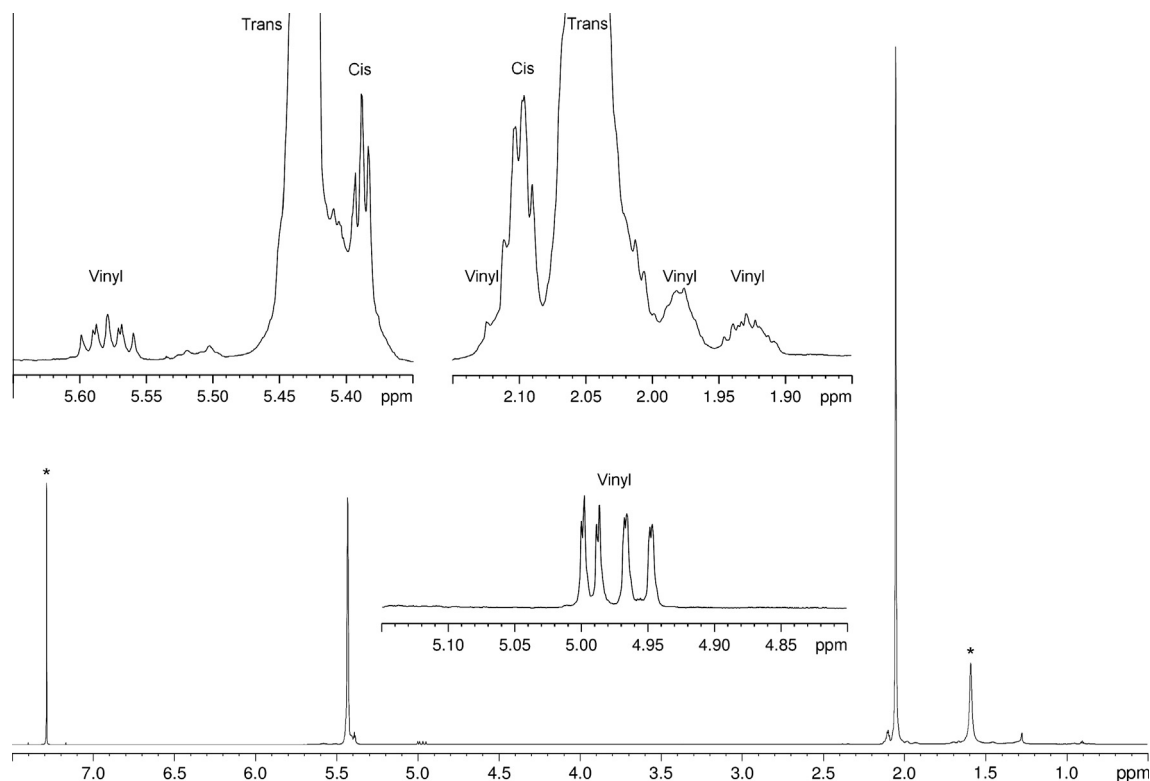
insufficient to allow a more reliable quantification compared to the  $^{13}\text{C}$  NMR.<sup>3</sup>

### 3.2. Butadiene-styrene statistical copolymerization

The influence of the co-monomers concentrations in the feed and the magnesium to neodymium ratio were examined, with respect to the reaction yield, the copolymer microstructure and the macromolecular data. The temperature and the reaction time were set to 50 °C and 2 h, respectively, unless specifically indicated. Selected results are gathered in Table 3.

In a general manner, it was found that the presence of styrene monomer slows down the polymerization rate: with equimolar amounts of styrene and butadiene, the iso-

<sup>3</sup> In particular, the 1,4-*cis* amount was found difficult to identify accurately in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, since the *cis* signal was superimposed with residual vinyl ones. Hence, the microstructure of all the polymers in this work was reported using the  $^{13}\text{C}$  NMR method.



**Fig. 3.** High resolution  $^1\text{H}$  NMR spectrum (900 MHz) of polybutadiene sample as synthesized in run 1 ( $\text{CDCl}_3$ ); \* solvent impurities and residual H resonance.

**Table 3**

Butadiene-styrene statistical copolymerization with  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$  (2)/BEM (B = butadiene, S = Styrene).

Run <sup>a</sup>	[Mg]/[Nd]	Yield(%) <sup>b</sup>	B/S in the feed (mmol)	B/S in the copolymer (mol%) <sup>b</sup>	Selectivity <sup>c</sup> (% in PB)			$M_n$ $\text{gmol}^{-1}$ ( $\bar{D}$ ) <sup>d</sup>
					1,4-trans	1,4-cis	1,2	
9	1	70	20/0	100/0	95.3	3.1	1.6	100,000 (1.28)
16	1	22	20/20	96.2/3.8	96.4	2.2	1.4	58,000 (1.27)
17	1	10	20/80	83.1/16.9	97.2	2.2	0.6	97,000 (1.56)
18	1	29	80/20	98.6/1.4	95.8	2.8	1.4	240,000 (1.44)
19	3	4	20/20	94.7/5.3	93.2	1.7	5.1	4400 (1.53)
20 <sup>e</sup>	10	16	20/20	86.7/13.3	87.3	2.0	10.7	6800 (2.49)

<sup>a</sup> 2 h reaction at 50 °C; solvent: toluene filled up to 11.5 mL of total volume; pre-catalyst:  $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_{1.9}(\text{THF})_{0.6}$  20  $\mu\text{mol}$ ; co-catalyst: BEM.

<sup>b</sup> Based on total monomer consumption.

<sup>c</sup> Determined by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR in  $\text{CDCl}_3$ .

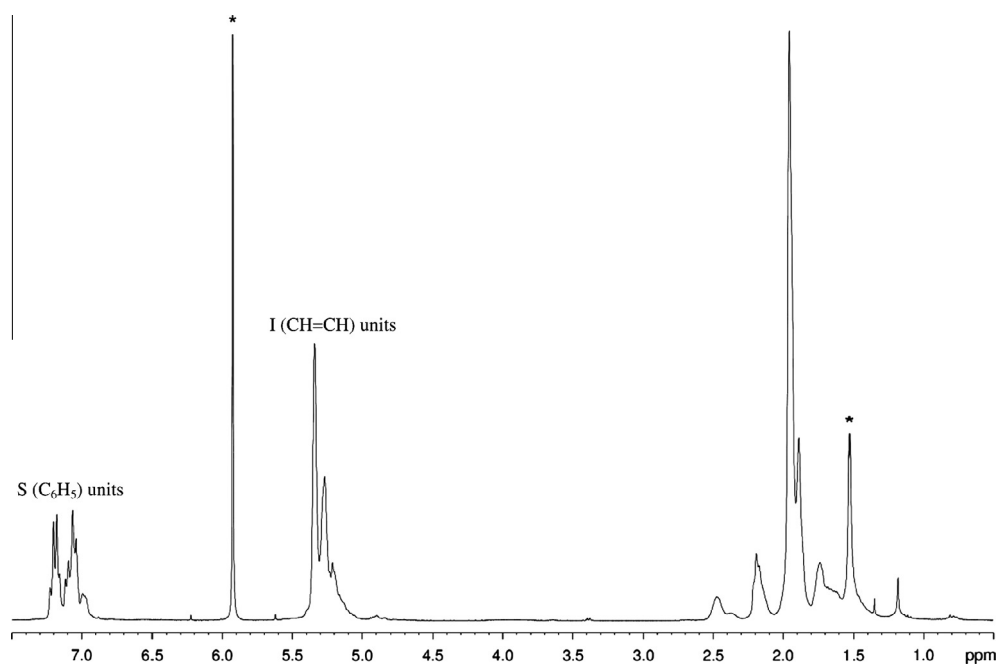
<sup>d</sup> Number-average molecular weight measured by SEC; Dispersity index measured by SEC:  $\bar{D} = M_w/M_n$ .

<sup>e</sup> Duration 16 h.

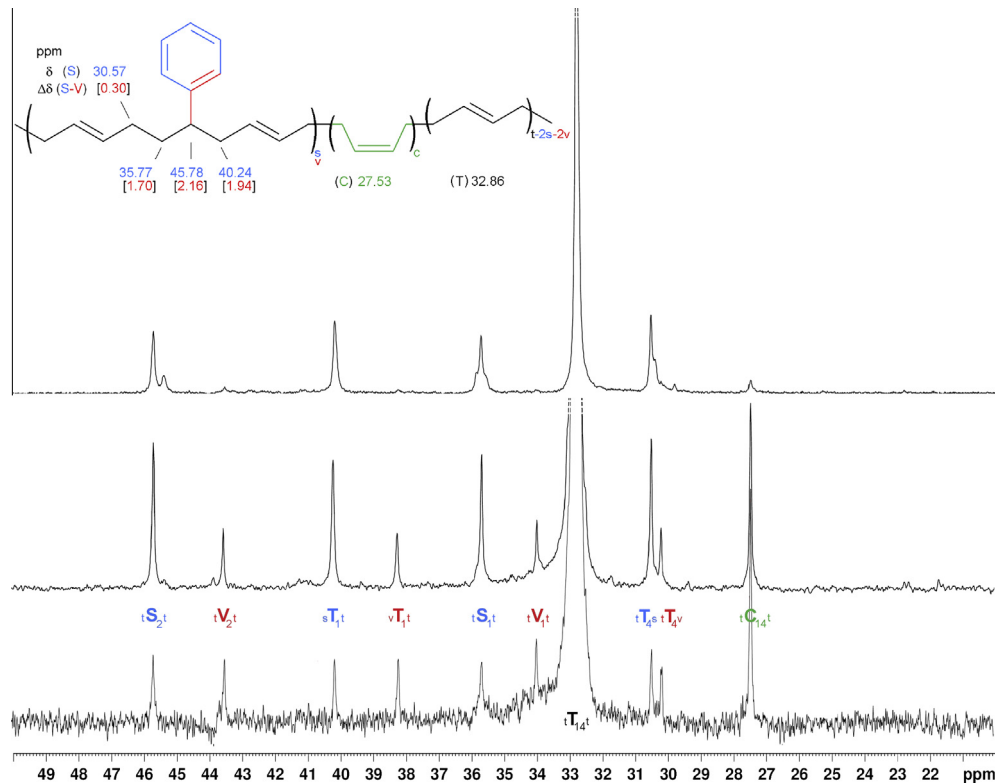
lated polymer yield was 22% after 2 h of reaction (run 16), whereas up to 70% yield was observed in homopolymerization of butadiene (run 9). Increasing the quantity of styrene in the feed affords a much lower yield of only 10% (run 17). It is noteworthy that with a feed rich in butadiene, the presence of 20% styrene yet impacted negatively the rate of the polymerization (29% yield, run 18).

From the presence of new peaks on the NMR spectra (Fig. 5) attributed to the junction motives, we assume that the isolated material was a copolymer containing butadiene and styrene units linked to each other, and not a blend of the two homopolymers (Table 3). As expected from our experience in styrene/isoprene copolymerization, the insertion rate of the styrene co-monomer was lower than

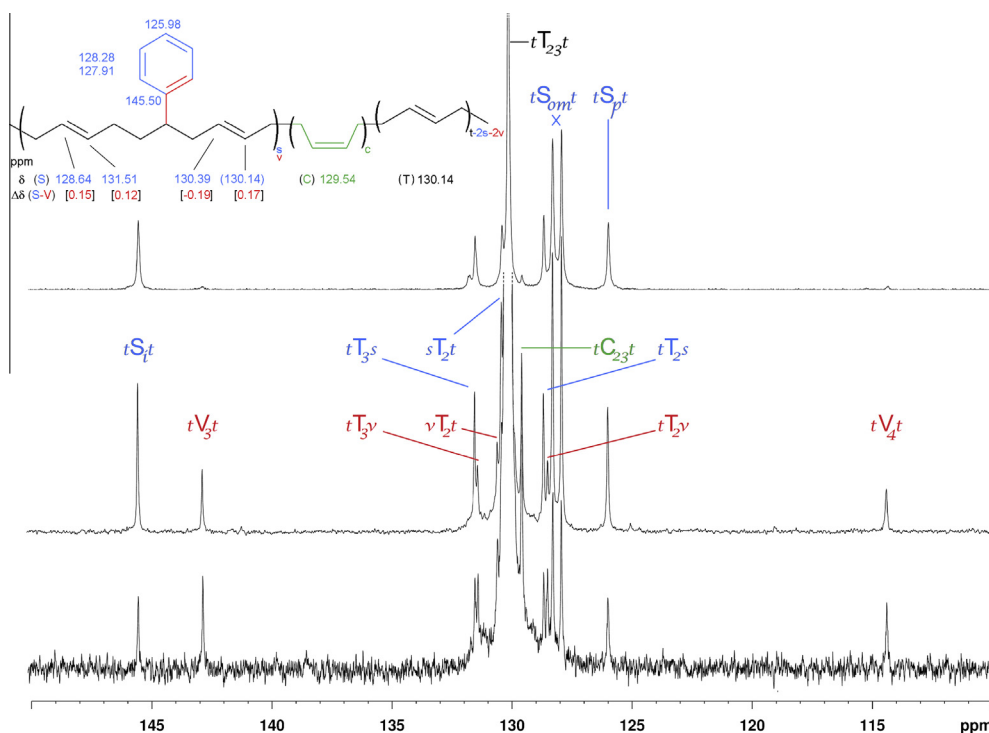




**Fig. 4.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of a poly(butadiene-co-styrene) containing 16.9% of styrene in the copolymer (run 17,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , \* solvent impurities and residual H resonance).



**Fig. 5.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of poly(butadiene-co-styrene) samples isolated from runs 18, 16, and 17 (from bottom to top), containing 1.4%, 3.8%, and 16.9% of styrene, respectively ( $\text{C sp}^3$  region,  $\text{CDCl}_3$ ).



**Fig. 6.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of poly(butadiene-co-styrene) samples isolated from runs 18, 16, and 17 (from bottom to top), containing 1.4%, 3.8%, and 16.9% of styrene, respectively (C  $\text{sp}^2$  region,  $\text{CDCl}_3$ ).

the diene one. Indeed, even with a high initial styrene concentration ( $[\text{B}]/[\text{S}] = 20/80$ ), the insertion percentage of styrene in the copolymer (calculated from the  $^1\text{H}$  spectrum of the copolymer, Fig. 4) remained quite low (16.9%, run 17). With similar catalytic combinations made of the same pre-catalysts, we found that up to 32% of styrene could be inserted in polyisoprene with a 1/S feed ratio of 20/80 (1 for isoprene) [44].

The microstructure of the polybutadiene backbone of the copolymers was determined from  $^{13}\text{C}$  NMR. On Figs. 5 and 6 are represented the spectra for copolymers containing 1.4%, 3.8%, and 16.9% of styrene units (runs 18, 16, and 17, respectively). The spectra of the copolymer samples all display the typical signals of *trans*-polybutadiene along with inserted styrene units. Assignments were done by reference to the above described homopolybutadiene (*trans* selective with low amounts of vinyl and *cis* defects, see Figs. 1 and 2) and to poly[(*trans*-butadiene)-co-styrene] with low amounts of styrene [13]. From an NMR point of view, an analogy can be seen between a styrene unit inserted in 1,4-*trans* regular chains compared with a vinyl defect in the same type of chains. In particular, the signals of the main chain were found simply shifted by a few ppm when changing the branching from vinyl to phenyl. The shift of resonances from vinyl to phenyl branches were about 2 ppm for the branched carbon and its neighbors, of 0.3 ppm for the next  $\text{sp}^3$  carbon and of about 0.15 ppm for each  $\text{sp}^2$  carbons, all in the down field direction except for the nearest  $\text{sp}^2$  carbon. It is noteworthy that very few examples of such copolymers of styrene with butadiene in a *trans*- configuration were reported in the literature

[13]. By view of the narrowness of the peaks, and particularly the signal of the *ipso* carbon ( $\delta = 145.50$  ppm), a micro-structure made of single styrene units into *trans*-PB sequences can be advanced, similarly as observed in the case of isoprene/styrene copolymerization with catalysts of the same family [44]. Such insertions of isolated styrene in *trans*-PB sequences (TTTSTTT) contrast with some reports of styrene inserted in *cis*-PB by the fact that the styrene insertions were followed by a singular *trans* unit (CCSTCCC) [43,64].

The highest rate of 1,4-*trans* stereoregularity is obtained for Mg/Nd ratio of 1 (runs 16–18). Like for isoprene-styrene copolymerization with the same catalytic system [44], the initial percentage of styrene monomer in the feed has no significant influence on the selectivity, which is maintained at more than 95% 1,4-*trans*. In conditions of polymer chain transfer, i.e. with an excess of BEM (runs 19, 20), the higher the  $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$  ratio, the lower the copolymerization yield. This result is similar to the one obtained in the case of butadiene homopolymerization (Tables 1 and 2). Regarding the macromolecular data, polymer chain transfer is established by the comparison of the  $M_n$  values, decreasing of one order of magnitude (runs 19, 20) in the presence of excess of BEM. However, this does not strictly match with the number of alkyl initiating groups, and therefore one can conclude that the transfer does not take place in controlled and reversible CCG (Catalyzed Chain Growth) conditions, as also shown by the quite broad polydispersities measured [53]. Regarding the copolymer microstructure, the  $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$  ratio has several effects that can be considered at two levels: the

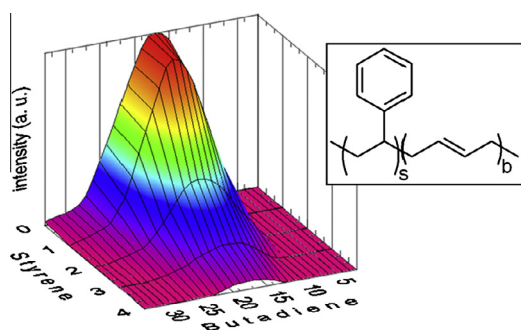


Fig. 7. MALDI-TOF cumulative diagram of a poly(butadiene-co-styrene) oligomer.

polybutadiene backbone on the one side, and the styrene insertion rate and distribution on the other side. With equal quantity of both monomers in the feed, increasing the [Mg]/[Nd] ratio decreases the 1,4-*trans*-stereoregularity of the polybutadiene backbone, to the advantage of the rate of 1,2-regio errors. This trend was similar for the homopolymerization (Tables 1 and 2), and the effect seems to be less pronounced in copolymerization (run 14 vs run 20, 83.1% vs 87.3% 1,4-*trans*). Finally, the styrene insertion rate is increased at high Mg/Nd ratios for equal monomers quantity in the feed (runs 16, 19, 20). These results confirm the concept of a control of the relative comonomer reactivity/microstructure by CCTP (coordinative chain transfer copolymerization) [65,66,45].

In order to compare the facility of insertion of each monomer at the beginning of the reaction, a low  $M_n$  copolymer was synthesized with feed ratio  $[B]/[S] = 20/20$  and a short reaction time (15 min), and submitted to MALDI-TOF analysis. For the sake of better detection, this copolymer was functionalized with an anthrone end-group (see Section 2 and Supplementary data for details). Since the precise molar mass of each chain, together with their isotopic distribution, were able to be discerned from the mass spectrum, their exact composition was deduced, in particular the exact number of each monomer units in the oligomeric chains (Fig. 7). New clues were hence obtained of the controlled character of the polymerization: first, each chain included the desired initiator (and not another, which would arise from an uncontrolled transfer process); second, functionalization occurred (albeit at an unknown rate, since dead chains were not detected); and, last but not least, statistical distributions of styrene and butadiene monomers were observed, that follow exactly the Poisson probability. The lower styrene insertion rate, as compared to the butadiene one, was confirmed: the average degree of polymerization, after a 15-min reaction, was between 17 and 18 for butadiene monomer whereas it was between 1 and 2 for styrene monomer.

#### 4. Conclusion

Butadiene homopolymerization was performed with a catalytic system based on borohydrido neodymium complexes associated with butylethylmagnesium. The polybu-

tadiene obtained is highly *trans*-stereoregular, up to 96.7% according to thorough NMR analyses. In the presence of an excess of alkylating agent, chain transfer reactions between neodymium and magnesium are evidenced, along with appearance of 1,2 regio-defects. Butadiene-styrene copolymerization was achieved with the same catalytic system, showing the formation of poly(butadiene-co-styrene) copolymers with up to ca. 17% of inserted styrene. Whatever the amount of styrene in the feed, the polybutadiene backbone remained *trans*-regular, and no occurrence of styrene-styrene junctions were found. Excess of BEM causes a decrease of activity, and a slightly higher styrene insertion rate, extending the range of application of the comonomer reactivity control by the CCTP concept.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.019>.

#### References

- [1] Thiele SKH, Wilson DR. J Macromol Sci (C) Polym Rev 2003;C43:581–628.
- [2] Friebe L, Nuyken O, Obrecht W. Adv Polym Sci 2006;204:1–154.
- [3] Ricci G, Sommazzi A, Masi F, Ricci M, Boglia A, Leone G. Coord Chem Rev 2010;254:661–76 [and references therein].
- [4] Zhang Z, Cui D, Wang B, Liu B, Yang Y. Struct Bond 2010;137:49–108.
- [5] Porri L, Giarrusso A, Ricci G. Prog Polym Sci 1991;16:405–41.
- [6] Monakov YB, Mullagaliev IR. Russ Chem Bull Int Ed 2004;53:1–9.
- [7] Osakada K, Takeuchi D. Adv Polym Sci 2004;171:137–94.
- [8] Hsieh HL, Yeh HC. Rubb Chem Technol 1985;58:117–45.
- [9] Wilson DJ. Polym Int 1996;39:235–42.
- [10] Natta G, Porri L, Corradini P, Morero D. Chim Ind (Milan) 1958;40:362–71; Natta G, Porri L, Corradini P, Morero D. Chem Abstr 1959;53:1614.
- [11] Zhang G, Porri L, Mazzei A. Chim Ind (Milan) 1959;41:116–22; Natta G, Porri L, Mazzei A. Chem Abstr 1959;53:86803.
- [12] Natta G, Porri L, Carbonaro A. Atti Accad Nazl Lincei, Rend, Classe Sci Fis, Mat e Nat 1961;31:189–96; Natta G, Porri L, Carbonaro A. Chem Abstr 1962;57:23877.
- [13] Milione S, Cuomo C, Capacchione C, Zannoni C, Grassi A, Proto A. Macromolecules 2007;40:5638–43.
- [14] Cucinella S, Mazzei A, Marconi W, Busetto C. J Macromol Sci Chem (A) Chem 1970;4:1549–61.
- [15] Ricci G, Zetta L, Alberti E, Motta T, Canetti M, Bertini F. J Polym Sci (A) Polym Chem 2007;45:4635–46.
- [16] Colamarco E, Milione S, Cuomo C, Grassi A. Macromol Rapid Commun 2004;25:450–4.
- [17] Suarez PAZ, Rosa NT, Einloft S, Souza RF, Dick YP. Polym Bull 1998;41:175–82.
- [18] Nakayama Y, Sogo K, Cai Z, Yasuda H, Shiono T. Polym Int 2011;60:692–7.
- [19] Cariou R, Chirinos J, Gibson VC, Jacobsen G, Tomov AK, Elsegood MRJ. Macromolecules 2009;42:1443–4.
- [20] Nakayama Y, Baba Y, Yasuda H, Kawakita K, Ueyama N. Macromolecules 2003;36:7953–8.
- [21] Gong D, Jia X, Wang B, Wang F, Zhang C, Zhang X, et al. Inorg Chim Act 2011;373:47–53.
- [22] Rinehart RE, Smith HP, Witt HS, Romeyn Jr H. J Am Chem Soc 1961;83:4864–5.
- [23] Gong D, Wang B, Bai C, Bi J, Wang F, Dong W, et al. Polymer 2009;50:6259–64.
- [24] He A, Huang B, Jiao S. J Appl Polym Sci 2003;89:1800–7.
- [25] Quintavalla SJ, Johnson SH. Rubber Chem Technol 2004;77:972–81.
- [26] Song JS, Huang BC. J Appl Polym Sci 2001;82:81–9.
- [27] Hsu WL, Halasa AF (The Goodyear Tire & Rubber Company, USA); U.S. Pat. Appl. Publ. (2002), US 2002086961. CAN 137:79378.
- [28] Taube R, Windisch H, Maiwald S, Hemling H, Schumann H. J Organomet Chem 1996;513:49–61.
- [29] Taube R, Maiwald S, Sieler J. J Organomet Chem 1996;513:37–47.

- [30] Robert D, Spaniol TP, Okuda J. *Eur J Inorg Chem* 2008;2801–9.
- [31] Liu D, Cui D. *Dalton Trans* 2011;40:7755–61.
- [32] Wang D, Li S, Liu X, Gao W, Cui D. *Organometallics* 2008;27:6531–8.
- [33] Visseaux M, Bonnet F. *Coord Chem Rev* 2011;255:374–420.
- [34] Bonnet F, Jones CE, Semlali S, Bria M, Roussel P, Visseaux M, et al. *Dalton Trans* 2013;42:790–801.
- [35] Jenkins DK. *Polymer* 1985;26:147–51.
- [36] Gromada J, le Pichon L, Mortreux A, Leising F, Carpentier JF. *J Organomet Chem* 2003;683:44–55.
- [37] Paolucci G, Zanella A, Bortoluzzi M, Sostero S, Longo P, Napoli M. *J Mol Catal (A) Chem* 2007;272:258–64.
- [38] Rong W, Liu D, Zuo H, Pan Y, Jian Z, Li S, et al. *Organometallics* 2013;32:1166–75.
- [39] Oehme A, Gebauer U, Gehrke K, Lechner MD. *Macromol Rapid Commun* 1995;16:563–9.
- [40] Kobayashi E, Hayashi N, Aoshima S, Furukawa J. *J. Polym Sci (A) Polym Chem* 1998;36:1707–16.
- [41] Kaita S, Hou Z, Wakatsuki Y. *Macromolecules* 2001;34:1539–41.
- [42] Zhang Q, Ni X, Shen Z. *Polym Int* 2002;51:208–12.
- [43] Monteil V, Spitz R, Boisson C. *Polym Int* 2004;53:576–81.
- [44] Zinck P, Terrier M, Mortreux A, Valente A, Visseaux M. *Macromol Chem Phys* 2007;208:973–8.
- [45] Valente A, Zinck P, Mortreux A, Visseaux M. *J Polym Sci (A) Polym Chem* 2011;49:1615–20.
- [46] Cendrowski-Guillaume SM, Le Gland G, Nierlich M, Ephritikhine M. *Organometallics* 2000;19:5654–60.
- [47] Mirsaidov U, Shaimuradov IB, Khikmatov M. *Russ J Inorg Chem* 1986;31:753–4.
- [48] Visseaux M, Terrier M, Mortreux A, Roussel P. *C R Chimie* 2007;10:1195–9.
- [49] Bonnet F, Visseaux M, Barbier-Baudry D, Hafid A, Vigier E, Kubicki MM. *Inorg Chem* 2004;43:3682–90.
- [50] Gottlieb HE, Kotlyar V, Nudelman A. *J Org Chem* 1997;62:7512–5.
- [51] Fischer FR, Wood PA, Allen FH, Diederich F. *Proc Natl Acad Sci USA* 2008;105:17290–4.
- [52] Zinck P, Terrier M, Mortreux A, Visseaux M. *Polym Test* 2009;28:106–8.
- [53] Takahashi MFK, de Lima M, Polito WL. *Polym Bull* 1997;38:455–60.
- [54] Labbé A, Carlotti S, Shcheglova L, Desbois P, Deffieux A. *Polymer* 2006;47:3734–9.
- [55] Valente A, Mortreux A, Visseaux M, Zinck P. *Chem Rev* 2013;113:3836–57.
- [56] Valente A, Zinck P, Vitorino MJ, Mortreux A, Visseaux M. *J Polym Sci (A) Polym Chem* 2010;48:4640–7.
- [57] Terrier M, Visseaux M, Chenal T, Mortreux A. *J Polym Sci (A) Polym Chem* 2007;45:2400–9.
- [58] Bonnet F, Visseaux M, Pereira A, Barbier-Baudry D. *Macromolecules* 2005;38:3162–9.
- [59] Visseaux M, Zinck P, Terrier M, Mortreux A, Roussel P. *J Alloys Compd* 2008;451:352–7.
- [60] Monteil V, Spitz R, Barbotin F, Boisson C. *Macromol Chem Phys* 2004;205:737–42.
- [61] Sato H, Takebayashi K, Tanaka Y. *Macromolecules* 1987;20:2418–23.
- [62] Gong D, Jia X, Wang B, Wang F, Zhang C, Zhang X, et al. *Inorg Chim Acta* 2011;373:47–53.
- [63] Makhyanov N. *Polym Sci Ser A* 2012;54:69–80.
- [64] Kobayashi E, Hayashi N, Aoshima S, Furukawa J. *J Pol Sci (A) Polym Chem* 1998;36:241–7.
- [65] Valente A, Zinck P, Mortreux A, Visseaux M. *Macromol Rapid Commun* 2009;30:528–31.
- [66] Valente A, Zinck P, Mortreux A, Bria M, Visseaux M. *J Polym Sci (A) Polym Chem* 2011;49:3778–82.

## **Résumé**

Les défauts créés dans les polymères soumis aux rayonnements ionisants, en atmosphère inerte, suivent pratiquement tous la même évolution en fonction de la dose. Lorsque la dose augmente, leur concentration augmente puis se stabilise. L'hypothèse retenue pour expliquer ce comportement est la mise en place de transferts d'énergie vers les défauts macromoléculaires créés aux faibles doses. Ceux-ci agissent comme des pièges à énergie et conduisent donc à la radio-stabilisation du polymère.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à la quantification de l'apport de l'insaturation *trans*-vinylène dans le comportement sous rayonnements ionisants du polyéthylène. Avec le dihydrogène, ce groupement compte parmi les défauts majoritaires créés dans ce polymère. Du fait de la variété des défauts et de la simultanéité de leur création, nous avons choisi une méthodologie nouvelle consistant à insérer par voie de synthèse, de manière spécifique et à différentes concentrations, des insaturations de type *trans*-vinylène, dans les chaînes de polyéthylène.

Les polymères résultants ont été irradiés, en atmosphère inerte, avec des rayonnements de faibles TEL ( $\gamma$ ,  $\beta$ ) et de forts TEL (ions lourds). Tant les défauts macromoléculaires que l'émission de dihydrogène ont été quantifiés. Il apparaît, sur la base des résultats expérimentaux, que l'apport des groupements *trans*-vinylènes est prédominant dans la radio-stabilisation du polyéthylène en atmosphère inerte.

## **Mots-clés** (indexation RAMEAU)

Polyéthylène, rayonnements ionisants, hydrogène, transfert d'énergie, polymérisation, spectroscopie de masse, spectroscopie infrarouge.

## **Title**

Polymers under ionizing radiation: the study of energy transfers to radiation induced defects.

## **Abstract**

Radiation-induced defects created in polymers submitted to ionizing radiations, under inert atmosphere, present the same trend as a function of the dose. When the absorbed dose increases, their concentrations increase then level off. This behavior can be assigned to energy transfers from the polymer to the previously created macromolecular defects; the latter acting as energy sinks.

During this thesis, we aimed to specify the influence of a given defect, namely the *trans*-vinylene, in the behavior of polyethylene under ionizing radiations. For this purpose, we proposed a new methodology based on the specific insertion, at various concentrations, of *trans*-vinylene groups in the polyethylene backbone through chemical synthesis. This enables to get rid of the variety of created defects on one hand and on the simultaneity of their creation on the other hand.

Modified polyethylenes, containing solely *trans*-vinylene as odd groups, were irradiated under inert atmosphere, using either low LET beams ( $\gamma$ ,  $\beta$ ) or high LET beams (swift heavy ions). During irradiations, both macromolecular defects and H<sub>2</sub> emission were quantified. According to experimental results, among all defects, the influence of the *trans*-vinylene on the behavior of polyethylene is predominant.

## **Key-words**

Polyethylene, ionizing radiation, hydrogen, energy transfer, polymerization, mass spectrometry, infrared spectroscopy.